Über das Polymerisationsverhalten von Vinyl-pyridinium-Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Ingolf Mielke

aus Alt-Koltziglow, Krs. Rummelsburg

Marburg/Lahn 1972

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

Über das Polymerisationsverhalten von Vinyl-pyridinium-Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Ingolf Mielke

aus Alt-Koltziglow, Krs. Rummelsburg

Marburg/Lahn 1972

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

Gedruckt mit Unterstützung des Marburger Universitätsbundes

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Physikalische Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 31.1.72

Tag der mündlichen Prüfung am: 9.2.72

Berichterstatter:Prof. Dr. H. Ringsdorf

Mitberichterstatter:Prof. Dr. C. Reichardt

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1969 bis September 1971 im Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt. Sie wurde auszugsweise auf dem Makromolekularen Kolloquium in Freiburg i.Br. am 26. Februar 1971 vorgetragen (vgl. Angew. Chem. 83 (1971) 367) und z.T. veröffentlicht (J. Polymer Sci. C 31 (1970) 107; J. Polymer Sci. B 9 (1971) 1; Makromolekulare Chem. 142 (1971) 319; Makromolekulare Chem., im Druck).

Herrn H. Ringsdorf danke ich sehr herzlich für die vielen Diskussionen und Ratschläge, die mir sowohl wissenschaftlich als auch persönlich sehr geholfen haben.

Herrn Prof. Dr. F.H.Müller bin ich für wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, den Firmen Badische Anilin und Soda Fabrik AG, Ludwigshafen, Farbwerke Hoechst AG, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, und der Otto-Röhm-Gedächtnis-Stiftung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534913_0023

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	EINLEITUNG	1
1.1.	Problemstellung	6
2.	ALLGEMEINER TEIL	7
2.1.	Untersuchung der Spontan-Polymerisation von 4-Vinyl-pyridiniumsalzen	7
2.1.1.	Darstellung der Monomeren und ihrer Modellsubstanzen	7
2.1.2.	Kettenstart	8
2.1.3.	Kettenwachstum	12
2.1.3.1.	Die Polyadditions-Reaktion	12
2.1.3.2.	Polymerisatbildung	20
2.1.3.3.	Kinetische Untersuchungen	25
2.1.3.4.	Polymerisation in Micellen	31
2.1.3.5.	Nachweis der Micellen von Pyridiniumsalzen in Wasser	34
2.1.4.	Vergleichende Strukturuntersuchungen der Polymeren und ihrer Modelle	38
2.1.4.1.	Alkalischer Abbau von 1-Methyl-4-äthyl-pyridinium-jodid	38
2.1.4.2.	Thermischer Abbau von 1-Methyl-4-äthyl-pyridinium-jodid	40
2.1.4.3.	Alkalische Behandlung der durch Spontan-Polymerisation dargestellten Substanzen	42
2.2.	Thermische Polymerisation von 4-Vinyl-pyridinium-perchlorat	50
2.3.	Synthese und Charakterisierung von Vinyl-pyridinium-Verbindungen	52
2.3.1.	Vinyl-pyridine	52
2.3.2.	Vinyl-pyridin-N-oxide	54
2.3.3.	Radikalische Polymerisation von 3-Vinyl-pyridin und 2-Methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid	59
2.4.	Spektroskopische Untersuchungen	61
2.4.1.	Diskussion der Infrarotspektren	61
2.4.2.	Diskussion der NMR-Spektren	66
3.	EXPERIMENTELLER TEIL	73

Seite

3.1.	Synthese der Monomeren und ihrer Modellverbindungen	73
3.1.1.	Reinigung der Ausgangsverbindungen	73
3.1.2.	Darstellung von 3-Vinyl-pyridin	74
3.1.3.	Darstellung von 3-(α-Hydroxyäthyl-)pyridin	75
3.1.4.	Darstellung der Pyridin-N-oxide	75
3.1.5.	Darstellung der Vinyl-pyridiniumsalze	78
3.1.6.	Darstellung der Modellverbindungen	79
3.2.	Synthese der Polymeren	80
3.2.1.	Darstellung der Polyaddukte	80
3.2.2.	Versuche zur Abhängigkeit der Polymerstruktur von der Monomerkonzentration	82
3.2.3.	Polymere Modellverbindungen	84
3.2.4.	Thermische Polymerisation von 4-Vinyl-pyridinium-perchlorat	84
3.2.5.	Radikalische Homopolymerisation	84
3.2.6.	Alkalischer Abbau der Polymerisate des 4-Vinyl-pyridinium-perchlorats	86
3.3.	Spektroskopische Charakterisierung der Monomeren und Polymeren	87
3.3.1.	IR-spektroskopische Untersuchungen	87
3.3.2.	NMR-spektroskopische Untersuchungen	89
3.3.3.	Massenspektren	92
3.4.	Physikalisch-chemische Untersuchungen	92
3.4.1.	Kinetische Messungen	92
3.4.2.	Bestimmung der kritischen Micellkonzentration von 4-Äthyl-pyridiniumsalzen	97
3.4.2.1.	Viskosimetrische Messungen	97
3.4.2.2.	Messungen der Oberflächenspannung	100
3.4.3.	Viskosimetrische Messungen an Polymeren	101
4.	ZUSAMMENFASSUNG	106
5.	LITERATURVERZEICHNIS	108
6.	LEBENSLAUF	111

1. EINLEITUNG

Die Polymerisation von Vinylmonomeren erfolgt gewöhnlich nach radikalischem oder ionischem Mechanismus. Im Startschritt entsteht dabei durch Addition des zugefügten Initiators an die Doppelbindung des Monomeren eine reaktionsfähige Spezies, an die sich andere Monomermoleküle in einer Kette von Wachstumsschritten anlagern. Es gibt jedoch eine Reihe von Substanzen,die sich auch ohne Zusatz eines Initiators polymerisieren lassen. Da diese Reaktionen ohne direkt ersichtlichen Anlaß und nach einem zunächst unbekannten Mechanismus verlaufen, faßte man sie unter dem Begriff der "spontanen Polymerisation" zusammen. Zu ihnen gehörten z.B. die thermische Polymerisation von Styrol, sowie die in einigen Fällen ebenfalls ohne Initiator verlaufende Copolymerisation von Monomeren mit entgegengesetzter Ladungsverteilung (Charge-transfer-Polymerisation).

Eine neue Spontan-Polymerisation wurde 1964 von W.P. Shyluk [1] entdeckt. Shyluk hatte bemerkt, daß konzentrierte wäßrige Lösungen von 1,2-Dimethyl-5-vinyl-pyridinium-methylsulfat nicht stabil sind, sondern spontan polymerisieren. Die Reaktion ist erster Ordnung in Bezug auf die Monomerkonzentration, das Molekulargewicht der entstehenden Polymeren nimmt mit steigender Konzentration zu. Bei Erhöhung der Temperatur nehmen das Molekulargewicht und der Umsatz pro Zeiteinheit ab. Shyluk nahm an, daß Verunreinigungen in der Lösung eine radikalische Polymerisation auslösen, ging auf diesen Punkt jedoch nicht näher ein.

In einer Reihe von Publikationen über die spontane Polymerisation von Vinyl-pyridiniumsalzen berichten V.A. Kabanov und Mitarbeiter [2-4], daß alle Verbindungen dieser Art schwer darstellbar und handhabbar sind, so daß die Beobachtung von Shyluk Allgemeingültigkeit für Vinyl-pyridiniumsalze hat. Entsprechendes Verhalten wurde an Vinyl-thiazoliumsalzen [5] und Salzen der ß-Dialkylamino-äthyl-acrylsäure-ester [6]

bemerkt. Auch p-Vinyl-benzyltrialkylammoniumsalze [7] und Salze der Vinylsulfonsäure [8] neigen zur Spontan-Polymerisation, doch liegen hierzu keine über die qualitative Aussage hinausgehende Ergebnisse vor. Gemeinsam ist allen erwähnten Verbindungen, daß es sich um ionische Monomere, meistens um Kationen, handelt und daß die Polymerisationsfähigkeit der Substanzen in konzentrierten wäßrigen Lösungen besonders groß ist.

Nur die Klasse der Vinyl-pyridiniumsalze ist von Kabanov et al. intensiv untersucht worden. Da ihr Verhalten Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, soll zunächst die bis 1969 gültige Theorie über ihr Polymerisationsverhalten umrissen werden. Die Theorie stützt sich auf folgende experimentelle Ergebnisse:

1) Die Salze von 2- und 4-Vinyl-pyridin sind nur unter Einhaltung spezieller Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Konzentration und Umsatz) darstellbar, da sie andernfalls äußerst leicht polymerisieren, was sich auch durch den Zusatz von Radikalinhibitoren nicht verhindern läßt. Als Inhibitoren wirken aber Kohlendioxid und Schwefeldioxid.

2) Die Reaktion ist spezifisch für die Salze, d.h. es findet keine Copolymerisation mit anderen Monomeren (z.B. Styrol, Acrylsäure-nitril) statt. Es wurden jedoch keine entsprechenden Versuche mit anionisch extrem gut polymerisierbaren Comonomeren wie z.B. α-Cyan-acrylsäure-estern unternommen.

3) 3-Vinyl-pyridiniumsalze sind stabiler als die beiden anderen Isomeren.

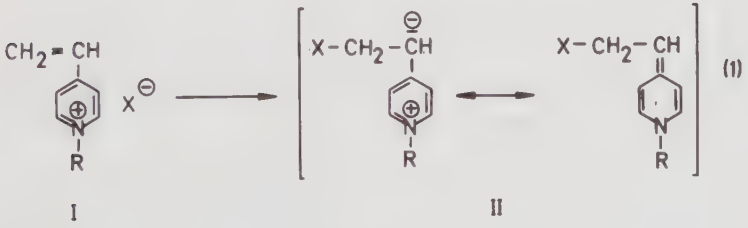
4) Die während der Quarternierung (Menshutkin-Reaktion) entstehenden Polymeren addieren kein Brom. Hieraus schloß Kabanov, daß keine unreagierten Doppelbindungen, z.B. als Endgruppe, in dem Polymeren vorliegen.

5) Die Polymerisationsgeschwindigkeit, gemessen in wäßrigen Lösungen, zeigt ab einer bestimmten Monomerkonzentration einen starken Anstieg. Ihre Abhängigkeit von der Temperatur

durchläuft ein Maximum bei etwa 30°C. Dies gilt ebenfalls für die Viskosität der entstehenden Polymeren.

6) Entsprechende Gesetzmäßigkeiten gelten auch für die H-Salze der Vinyl-pyridine, deren Polymerisationsgeschwindigkeit darüber hinaus stark vom p_H-Wert des Reaktionsmediums abhängt und ein relativ scharfes Maximum in der Nähe des p_{K_s}-Wertes des Salzes zeigt.

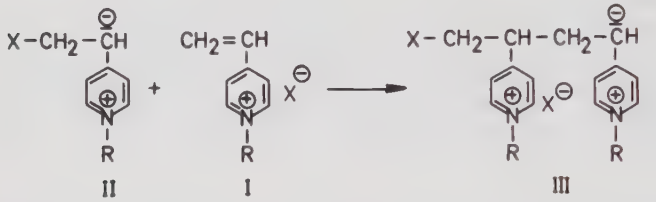
Aus den Befunden 1 und 2 schloß Kabanov, daß die Reaktion nur nach einem anionischen Mechanismus ablaufen könne, da sie nicht durch Radikalinhibitoren beeinflußbar ist und keine Copolymerisation mit radikalisch gut polymerisierenden Monomeren erfolgt. Ein kationischer Mechanismus ist von der Struktur der Monomeren mit ihren elektronenarmen Doppelbindungen auszuschließen. Er nahm weiterhin an, daß als initiierendes Agens nur das Gegenion in Frage kommt, da eine Initiierung durch Vinyl-pyridin in dem Polymeren eine Doppelbindung als Endgruppe bilden würde. Im Startschritt erfolgt also der nucleophile Angriff des Anions an die durch Quarternierung hochaktivierte Vinylgruppe unter Bildung eines Pyridon-methids.



I II

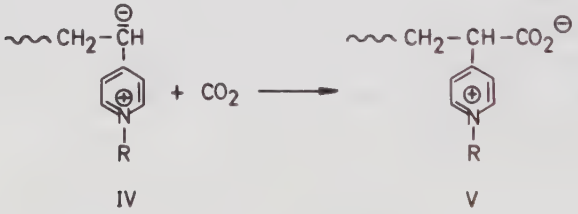
R = Alkyl, H

Im Wachstumsschritt greift II weiteres monomeres Salz nach dem gleichen Prinzip an.



(2)

Auf diese Weise entsteht ein Poly-4-vinyl-pyridiniumsalz. Als Abbruchsreaktionen kommen Reaktionen mit Elektrophilen, wie z.B. überschüssigem Alkylierungsmittel oder Protonen des Lösungsmittels, in Frage. Auch die Inhibierung durch Kohlendioxid und Schwefeldioxid läßt sich so erklären.



(3)

Wie für das 4-VP-System [+], lassen sich die entsprechenden Reaktionen für die 2-VP und 3-VP-Systeme formulieren. Da die Vinylgruppe im Falle des letzteren jedoch nicht in starker Konjugation mit der Immonium-Gruppierung steht, sollte für dieses der Startschritt (1) langsamer verlaufen, was durch Punkt 3 bestätigt wird. Der Nachweis der unterschiedlichen Aktivierungen der Vinylgruppen läßt sich spektroskopisch (IR, NMR) leicht führen und war Gegenstand meiner Diplomarbeit [9]. Punkt 5 wird von Kabanov durch die Bildung von "geordneten Aggregaten"

[+] Die Abkürzungen 4-VP (VI), 3-VP (VII), 2-VP (III) und MVP (IX) bedeuten 4-Vinyl-pyridin (VI), 3-Vinyl-pyridin (VII), 2-Vinyl-pyridin (VIII) und 2-Methyl-5-vinyl-pyridin (IX).

bei höheren Monomerkonzentrationen erklärt [3]. Die Temperaturerhöhung bewirkt zweierlei:

a) Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit von (1) und (2).
b) Die Zerstörung der "geordneten Aggregate".

Hieraus ergeben sich die unter 5) angeführten Maxima. Kabanov führt jedoch weder weitergehende Vorstellungen noch Nachweise dieser Annahme an. Das unter 6) erwähnte Maximum erklärt er durch das Säure-Basen-Gleichgewicht des Vinyl-pyridins sowie kinetische Überlegungen [4], auf die später eingegangen werden soll.

Die unbedingte Gültigkeit dieses Konzepts wurde jedoch durch eine Reihe von Ergebnissen in Frage gestellt:[9]

1) Lösungen von 4-VP·$HClO_4$ (Ia) in Acetonitril sind über Stunden stabil, ohne daß Polymerisation erfolgt. Diese tritt aber sofort ein, wenn man Spuren einer Base, z.B. Pyridin oder Vinyl-pyridin, zufügt.
2) Die monomeren H-Salze sind nur dann isolierbar, wenn man stets mit Säureüberschuß arbeitet, d.h. nicht die Säure in die Base sondern umgekehrt die Base in die Säure tropft.
3) Die Spontan-Polymerisation sowohl der H-Salze als auch der alkylierten Vinyl-Pyridine erfolgt unabhängig vom jeweils verwendeten Gegenion, d.h. sie tritt auch bei Verwendung von Anionen geringer Nucleophilie wie z.B. Perchlorat und Fluoborat ein.

Diese Befunde deuten auf einen anderen, eventuell durch Basen initiierten Polymerisationsverlauf hin. In allen bisher vorliegenden Arbeiten fehlen außerdem exakte Strukturuntersuchungen der unter verschiedenen Bedingungen dargestellten Polymeren. Unklar war auch die Frage eines Konzentrationseinflusses auf den Reaktionsverlauf. Unterstrichen wird dies noch dadurch, daß z.B. die 4-VP-Salze keinen exakten Schmelzpunkt zeigen, sondern beim Erwärmen sehr schnell polymerisieren.

Aus spektroskopischen Daten (IR, NMR) lassen sich im Falle der Vinyl-pyridinium-Verbindungen auf empirischer Basis Abschätzungen der relativen Polarität der Vinylgruppen machen[9]. Da dieses mitentscheidend über das Polymerisationsverhalten eines Monomeren ist, soll in der vorliegenden Arbeit auch der Vergleich von Struktur und Reaktivität auf andere und ähnliche Verbindungen erweitert werden.

Damit ergaben sich folgende Aufgaben:

1.1. Problemstellung

1) Mechanismus der spontanen Polymerisation von 4-Vinyl-pyridiniumsalzen.

2) Strukturuntersuchung der entstehenden Polymeren.

3) Konzentrationsabhängigkeit der Polymerisation, die als Polyreaktion in orientiertem Medium angenommen wird.

4) Modelluntersuchungen über eine Orientierung der Monomeren in wäßrigen Lösungen.

5) Versuche der Polyreaktion der 4-Vinyl-pyridiniumsalze in festem Zustand.

6) Vergleichende spektroskopische Untersuchungen von Vinyl-pyridinium-Verbindungen.

2. ALLGEMEINER TEIL

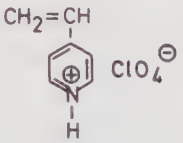
2.1. Untersuchung der Spontan-Polymerisation von 4-Vinyl-pyridiniumsalzen.

2.1.1. Darstellung der Monomeren und ihrer Modellsubstanzen.

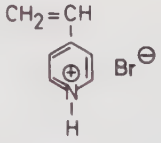
Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens der 4-VP-Salze wurden das 4-Vinyl-pyridinium-perchlorat (4-VP·$HClO_4$ Ia) und das 4-Vinyl-pyridinium-bromid (4-VP·HBr, Ib) verwendet.

Die zu Modelluntersuchungen benötigten Lösungen des 4-Äthyl-pyridinium-perchlorats (Xa) und des Bromids (Xb) wurden durch Neutralisation des 4-Äthyl-pyridins (XI) mit den entsprechenden Säuren und Verdünnung mit doppelt destilliertem Wasser auf die gewünschte Konzentration hergestellt.

Monomeres:

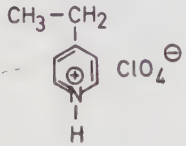


4-VP·$HClO_4$; Ia

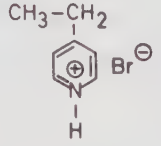


4 VP·HBr; Ib

Modell vbdg.:

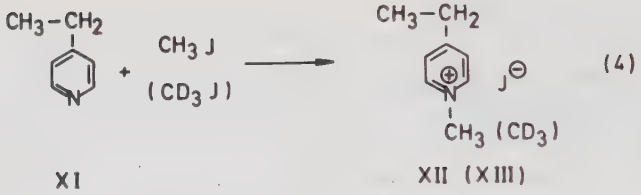


Xa

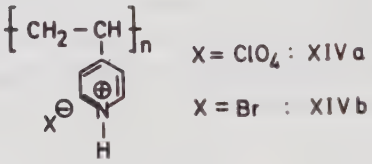


Xb

Als weitere Modellverbindungen waren 1-Methyl-4-äthyl-pyridinium-jodid (XII) und 1-Methyl-d_3-4-äthyl-pyridinium-jodid (XIII) durch Reaktion von 4-Äthyl-pyridin (XI) mit Methyl-jodid bzw. Methyl-jodid-d_3 in Äther leicht zugänglich (4).

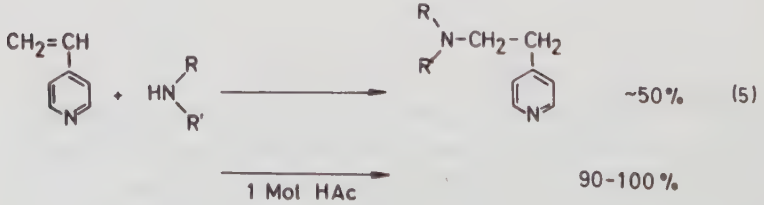


Weiterhin wurden zu Vergleichszwecken aus durch radikalische Polymerisation von VI erhaltenem Poly-4-vinyl-pyridin mit Perchlorsäure bzw. Bromwasserstoffsäure authentisches Poly-4-vinyl-pyridinium-perchlorat (XIVa) bzw. Poly-4-vinyl-pyridinium-bromid (XIVb) dargestellt.



2.1.2. Kettenstart

Es ist bekannt, daß 4-VP (VI) ebenso wie 2-VP (VIII) leicht Nucleophile wie z.B. Amine, C-H-acide Verbindungen und Blausäure an seine Doppelbindung addieren kann [10-13]. Wie Reaktionsgleichung 5 zeigt, erhöht Säurekatalyse die Ausbeute wesentlich, da 4-VP-Salze reaktiver gegenüber einer nucleophilen Addition sind als die freie Base.



Das 3-VP-System geht diese Reaktion nicht oder nur unter drastischen Bedingungen ein. Bei ihm ist infolge fehlender Konjugation zum elektronegativen Stickstoff die Aktivierung der Vinylgruppe nicht genügend groß. Spektroskopisch lassen sich die verschieden starken Polarisierungen der Doppelbindung leicht zeigen. Hierauf soll jedoch erst im Abschnitt 2.4, der den spektroskopischen Vergleich der untersuchten Verbindungen enthält, eingegangen werden.

Wenn, wie bereits erwähnt, eine Initiierung der Spontan-Polymerisation durch Basen anzunehmen ist, sollte man eine deutliche Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration an Base bemerken. Hierzu wurden gleiche Mengen an 4-VP·$HClO_4$ (Ia) in Acetonitril bei 0°C mit steigenden Mengen 4-VP (VI) polymerisiert und die Reaktion nach definierten Zeiten durch Zugabe von Säure abgebrochen. Der Umsatz ließ sich gravimetrisch ermitteln, da das Polymere in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 sowie Abb. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1: Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von Ia[a] von der Konzentration an 4-VP.

Reaktionszeit [Min]	$[4\text{-VP}]10^2$ [Mol/l]	Auswaage [g]	$V_p \cdot 10^5$ [Mol/l sec]
20	0.86	0.484	9.37
20	1.29	0.607	11.76
20	1.71	0.856	16.56
20	2.14	1.259	24.35
10	2.57	0.616	23.48
10	3.00	0.830	34.30
10	3.43	0.812	31.30
10	3.86	1.169	45.20
5	4.28	0.395	30.53
5	4.71	0.572	44.00

[a] 40 g in 1oo ml Acetonitril, davon jeweils 1o ml; Gesamtvolumen pro Versuch 21 ml; 0°C; Abbruch durch Zugabe von 5 ml konzentrierter Perchlorsäure.

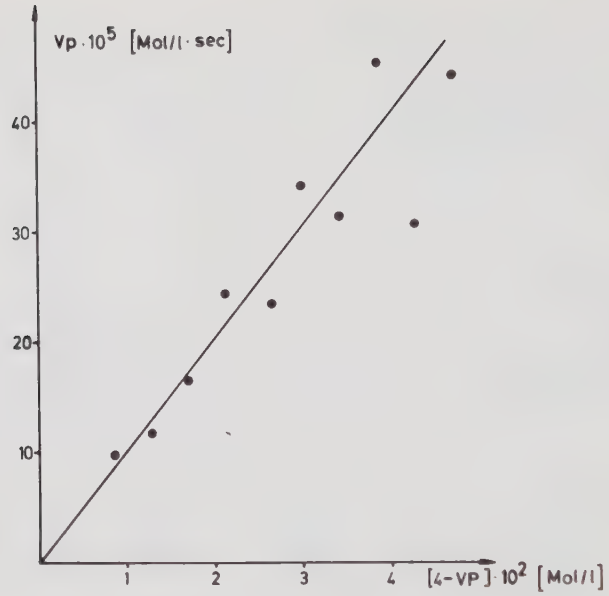
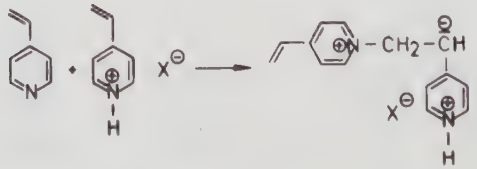


Abb. 1: Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von Ia von der Konzentration an 4-VP (nach Tab. 1).

Dieses Ergebnis zeigt, daß die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit mit der Konzentration an 4-VP ansteigt und weitgehend linear von der Basenkonzentration abhängt.

Nimmt man die Reaktion 6 als Startschritt an,



VI I XV (6)

sollte in dem entstehenden Polymeren eine Vinyl-Endgruppe nachweisbar sein. Daher wurde das Produkt (XVIb) der mit 4-VP initiierten Polymerisation von Ib in N,N-Dimethylformamid NMR-spektroskopisch auf das Vorliegen von Vinylgruppen untersucht. Der Vergleich der zwischen 6 und 8 ppm (δ) erscheinenden Signale mit denen der monomeren Verbindung (Ib) zeigt, daß dies der Fall ist. (Das gesamte Spektrum wird im folgenden Kapitel 2.1.3.1. ausführlich diskutiert werden).

Tab. 2: NMR-Daten der Vinylgruppen von monomerem (Ib) und polymerem (XVIb) 4-VP·HBr.

Nr.	δ_{H_A} [ppm]	δ_{H_B} [ppm]	δ_{H_C} [ppm]	J_{AC} [Hz]	J_{BC} [Hz]	Lösungsmittel
Ib	6.02	6.60	7.18	10.2	17.6	DMSO-d_6
XVIb	6.17	6.60	7.20	9.2	18.7	D_2O

Die Instabilität der Salze ist in wäßriger Lösung besonders groß. Bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel erhält man die Polymeren auch ohne Zusatz von 4-VP in hohen Ausbeuten. Wiederum läßt sich NMR-spektroskopisch zeigen, daß 4-Vinylpyridinium-Endgruppen vorliegen. Die für die Reaktion 6 benötigte freie Base entsteht hierbei aus dem Säure-Base-Gleichgewicht des Salzes.

Somit ist bewiesen, daß die Spontan-Polymerisation von 4-Vinyl-pyridiniumsalzen nicht, wie Kabanov ursprünglich annahm, durch das jeweilige Gegenion, sondern durch 4-VP selber nach Reaktionsgleichung 6 gestartet wird. Auch die Aussage von Kabanov, daß keine Vinylgruppen nachweisbar sind, ist nicht als Gegenbeweis zu werten, da der Nachweis von Doppelbindungen durch Bromaddition bei sehr elektronenarmen Doppelbindungen versagt [14]. In der Tat zeigen dieselben Polymeren, bei denen sich spektroskopisch Vinylgruppen nachweisen las-

sen, keine Bromaddition.

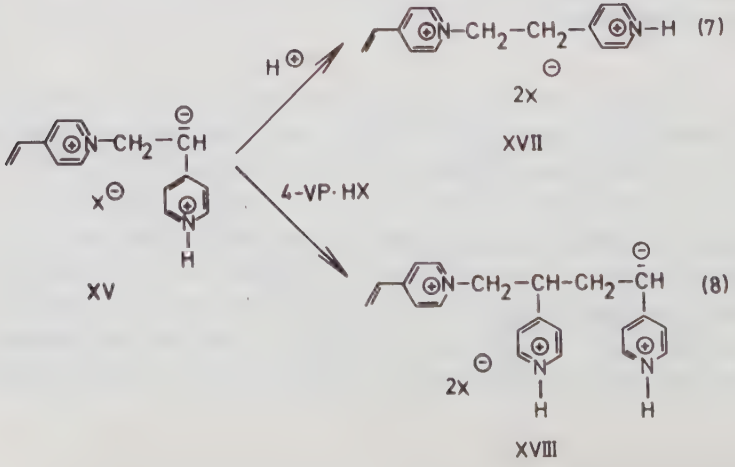
Der Mechanismus ist jedoch in Übereinstimmung mit neueren Untersuchungen von J.C.Salamone et al., die zu denselben Ergebnissen führten [15]. Darüber hinaus konnte Salamone zeigen, daß auch die Polymerisation der 1-Alkyl-4-vinyl-pyridiniumsalze durch 4-VP oder Pyridin gestartet wird, falls solches vorhanden ist [16]. Lediglich das besonders nucleophile Cyanid-Ion vermag von allen bisher untersuchten Anionen die Reaktion zu initiieren [17]. Bei Abwesenheit von freier Base sind die Salze in mäßig konzentrierter Lösung relativ stabil. Salamone berichtet von nur 5 - 10% Umsatz innerhalb von 8 Tagen in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel. Über die Ursache dieses geringen Umsatzes besteht jedoch noch keine Klarheit.

Auch an 2-VP-Salze lassen sich leicht Pyridin oder 2-VP (VIII) unter Initiierung einer Polyreaktion addieren, wie vor kurzem gleichzeitig von 3 verschiedenen Arbeitsgruppen berichtet wurde [18-20].

Es steht demnach außer Frage, daß die spontane Polymerisation von 4-Vinyl-pyridiniumsalzen von 4-Vinyl-pyridin selber gestartet wird.

2.1.3. Kettenwachstum

2.1.3.1. Die Polyadditions-Reaktion

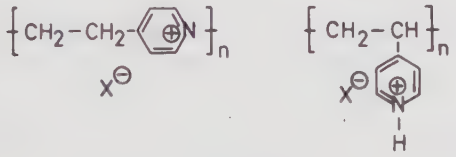


Dem Zwitterion XV stehen in Lösung zwei Reaktionswege offen (7,8).

Es kann mit den in Lösung vorliegenden aciden Verbindungen nach Gleichung 7 reagieren. Das Dimere XVII ist wiederum ein 4-Vinyl-pyridiniumsalz, das im Sinne einer Poly-Reaktion erneut 4-VP (VI) an seine Doppelbindung addieren kann. Das Zwitterion XV kann jedoch auch mit weiterem 4-Vinyl-pyridiniumsalz im Sinne einer normalen anionischen Polymerisation reagieren. Es sind also zwei völlig verschiedene Wachstumsmechanismen, die man diskutieren muß:

1) Ein Protonenwanderungs-Polyadditions-Mechanismus, wodurch Polymere der Struktur XIX entstehen, die den Pyridiniumkern als Hauptketteneinheit enthalten (Poly(1,4-pyridiniumdiyl-äthylensalze).

2) Eine Polymerisation nach anionischem Mechanismus, die zu Poly-4-vinyl-pyridiniumsalzen der Struktur XIV führt.



XIX XIV

Bis zu Beginn dieser Arbeit wurde in der Literatur lediglich die Struktur XIV angegeben [2-4]. Wie im Laufe der Untersuchungen gezeigt werden konnte, können aber je nach Reaktionsbedingungen beide Polymertypen entstehen.

Um zwischen den möglichen Strukturen XIX und XIV unterscheiden zu können, wurden die Eigenschaften der durch Initiierung mit 4-VP in organischen Lösungsmitteln und in verdünnten, wäßrigen Lösungen (c_{Mon} < 1 Mol/l) erhaltenen Polymeren (XVI)

mit denen von authentischen Poly-4-vinyl-pyridiniumsalzen (XIV) verglichen [+].

Die Strukturen der beiden Polymertypen wurden IR- und NMR-spektroskopisch, sowie durch acidimetrische Titration untersucht. Die IR-Spektren der Polymeren P-4-VP·HX (XIV) und PA-4-VP·HX (XVI) sind verschieden. Die charakteristischen Unterschiede treten im Bereich der N-H sowie der aromatischen C-H-Deformationsschwingung auf.

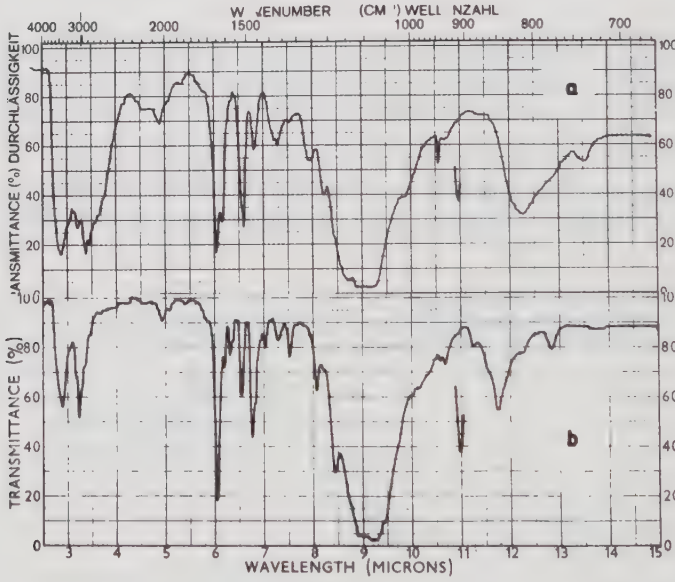


Abb. 2: Vergleich der IR-Spektren von
a) P-4-VP·$HClO_4$ (XIVa);
b) PA-4-VP·$HClO_4$ (XVIa).
Die Spektren wurden als KBr-Preßlinge aufgenommen.

[+] In der folgenden Diskussion werden diese Substanzen mit P-4-VP·HX (X=ClO_4 : XIVa; X=Br : XIVb) bezeichnet, die durch Polymerisation der monomeren Salze bei den oben angegebenen Bedingungen erhaltenen Substanzen jedoch mit der Abkürzung PA-4-VP·HX (X=ClO_4:XVIa; X=Br;XVIb)gekennzeichnet.

Tab. 3: Schwingungsfrequenzen der N-H sowie der aromatischen C-H-Deformationsschwingungen.

Nr.	Substanz	$\tilde{\nu}_{N-H}$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_{C-H_{Def}}$ [cm^{-1}]
XIVa	P-4-VP·$HClO_4$	2809	815(s);737(w)
XVIa	PA-4-VP·$HClO_4$	-	886(w);864(m);776(w)
XIVb	P-4-VP·HBr	2809	817(s);739(w)
XVIb	PA-4-VP·HBr	-	887(w);864(m);774(w)

Bei den durch Initiierung mit 4-VP erhaltenen Polymeren XVI konnte keine N-H-Schwingung nachgewiesen werden, was auf die Struktur eines Polyaddukts (XIX) hinweist. Demgegenüber findet man für die authentischen Poly-4-vinyl-pyridiniumsalze (P-4-VP·HX, XIV) die N-H-Schwingung bei 2809 cm^{-1}.

Die Strukturdifferenz der unterschiedlichen Polymeren läßt sich auch NMR-spektroskopisch erfassen. Während man für die authentischen Poly-4-vinyl-pyridiniumsalze (XIV) für Vinylpolymerisate typische NMR-Spektren erhält, bekommt man im Falle der mit 4-VP in Wasser bei Salzkonzentrationen unterhalb 1 Mol/l initiierten Substanzen (XVI) NMR-Spektren, die die Struktur XIX beweisen.

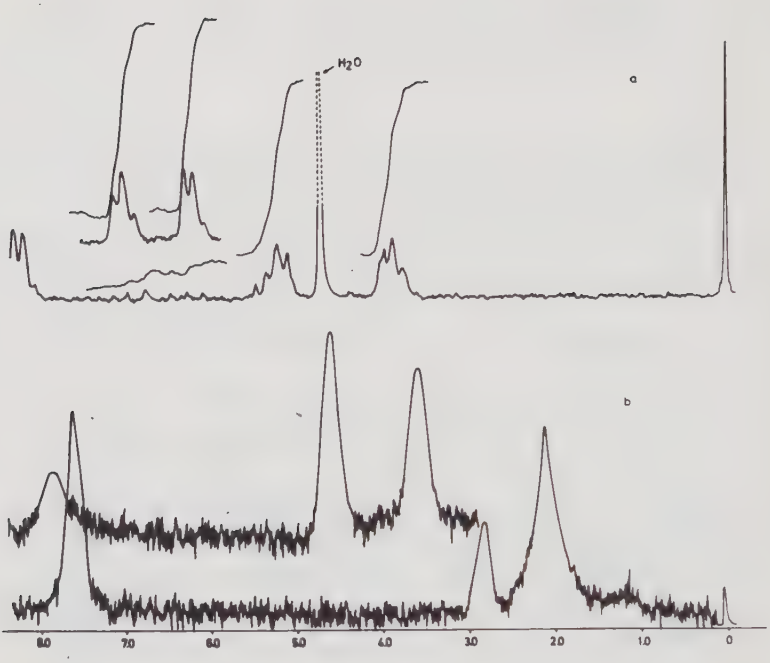


Abb. 3: Vergleich der NMR-Spektren von
a) PA-4-VP·HBr (XVIb) in D_2O bei 40°C; sweep offset : 120 Hz;
b) P-4-VP·$HClO_4$ (XIVa) in N,N-Dimethylformamid-d_7 bei 130°C; sweep offset : 240 Hz.

In Tabelle 4 sind die NMR-spektroskopischen Daten der untersuchten Polymeren zusammengefaßt.

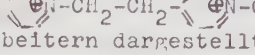
Tab. 4: NMR-spektroskopische Daten der untersuchten Verbindungen.

Nr.	Substanz	δ_{CH_2} [ppm]	δ_{CH} [ppm]	$\delta_{H_{2,6}}$ [ppm]	$\delta_{H_{3,5}}$ [ppm]	$J_{2,3}$ [Hz]
XIVb	P-4-VP·HBr	2.1	2.8	8.7	7.6	4 (d)
XVIb	P-4-VP·$HClO_4$ [a]	2.0	2.8	8.4	7.3	4 (d)

		δ_{N-CH_2} [ppm]	$\delta_{CH_2-\langle}$ [ppm]	$J_{CH_2-CH_2}$ [Hz]			
XVIb	PA-4-VP·HBr	5.22	3.86	7.0(t)	9.06	8.24	6.4(d)
XVIa	PA-4-VP·$HClO_4$	4.95	3.62	7.3(t)	8.73	8.01	5.9(d)
Modellsubstanzen [b]		5.0	3.7	7 (t)	7.8	-8.9	

Aufnahmebedingungen: XIVb und XVIb in D_2O bei 40°C; XIVa in DMF-d_7 bei 130°C; XVIa in DMSO-d_6 bei 100°C.

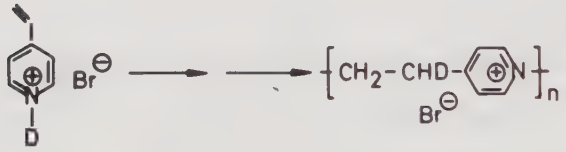
a) N-H bei 11.3 ppm; das Signal verschwindet bei Zugabe von D_2O.

b) Die Modellsubstanz  wurde von Salamone und Mitarbeitern dargestellt [16].

Tab. 4 und Abb. 3 liefern zwei wesentliche Informationen:

1) Sie zeigen deutlich, daß die unter diesen Reaktionsbedingungen durch Spontan-Polymerisation dargestellten Verbindungen nicht die Struktur eines Vinylpolymerisats (XIV) haben, sondern Polyaddukte der Struktur XIX sind, was durch chemische Verschiebung und Kopplung (2 Tripletts für aliphatische Protonen), sowie durch den Vergleich mit der von Salamone et al. dargestellten Modellverbindung [16] bestätigt wird. Führt man die Polymerisa-

tion von 4-VP·HBr (Ib) in schwerem Wasser durch, so erhält man ein Polyaddukt, bei dem die Integrale der Signale der beiden Methylengruppen nicht mehr im Verhältnis 1 : 1 stehen. Die Intensität des Tripletts bei 3.86 ppm nimmt auf die Hälfte ab. Dies ist ebenfalls ein Beweis des Additionsmechanismus, denn nur er kann den Einbau von Deuterium in die γ-ständige Methylengruppe erklären.



(9)

2) Das Auftreten der schwächeren Signale zwischen 6 und 8 ppm (vgl. Abb. 3), deren Lage mit den Vinylprotonensignalen des Monomeren übereinstimmt, (vgl. Tab. 2) entspricht einer Vinyl-pyridinium-Endgruppe, die man nach diesem Mechanismus der Initiierung durch 4-VP auch erwartet. Die Erfaßbarkeit dieser Signale zeigt, daß es sich bei den dargestellten Verbindungen um Oligomere handelt. Der Polymerisationsgrad läßt sich aus der Integration des Spektrums mit folgender Gleichung ermitteln.:

$$\frac{(\bar{P}-1)2}{3} = \frac{F_{CH_2}}{F_{Vinyl}}$$

Hierbei ist $\bar{P}$ der mittlere Polymerisationsgrad, F_{CH_2} die Fläche eines Methylensignales und F_{Vinyl} die Gesamtfläche der Protonensignale der Vinylgruppe.
Es errechnen sich Polymerisationsgrade von 4 - 8. Diese relativ niedrigen Polymerisationsgrade bei einem Mechanismus ohne Abbruchsreaktion sind wahrscheinlich auf die geringe Löslichkeit der beiden untersuchten Polyaddukte in allen Lösungsmitteln zurückzuführen.

Einen weiteren Beweis für die Struktur eines Polyaddukts liefern die Titrationskurven beider Verbindungsklassen. Man würde erwarten, daß bei den Polymerisaten XIV der typische Titrationsverlauf eines Ammoniumpuffers auftritt, während bei den Polyaddukten XVI ein rascher Anstieg des p_H-Wertes eintreten sollte. Dies wird durch Abb. 4 bestätigt.

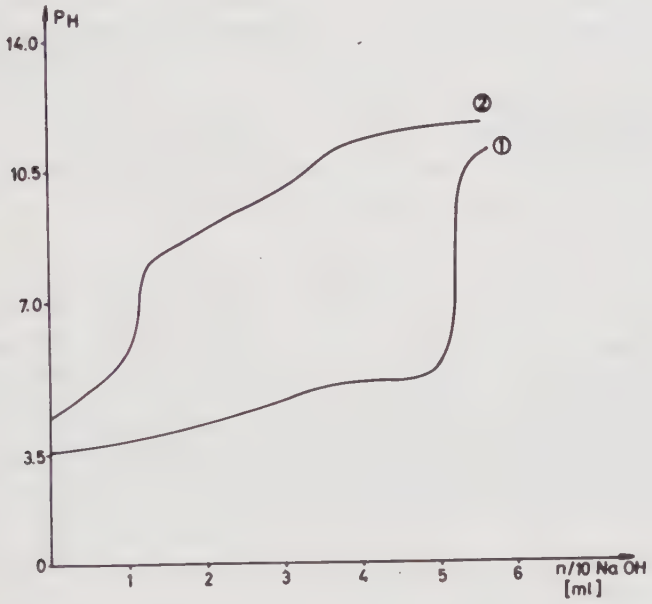


Abb. 4: Titrationskurven von
1) Poly-4-vinyl-pyridiniumbromid (P-4-VP·HBr, XIVb);
2) Poly(1,4-pyridiniumdiyl-äthylenbromid) (PA-4-VP·HBr, XVIb);

jeweils 1oo mg Substanz in 5o ml Wasser.

Aus dem anfänglich verzögerten p_H-Anstieg von Kurve 2 in Abb. 4 lassen sich außerdem über den Gehalt an aciden Pyridinium-Endgruppen die Polymerisationsgrade der Polyaddukte ermitteln. Sie stimmen mit den NMR-spektroskopisch bestimmten Werten annähernd überein. Der Verlauf der Kurve

zwischen p_H 8 - 11 deutet auf das Vorliegen von weiteren allerdings nur schwach aciden Wasserstoffatomen hin. Auch zeigt der in alkalischem Medium auftretende Geruch nach 4-Vinylpyridin, daß ein Abbau des Polymeren erfolgt. Auf diesen Punkt wird in Abschnitt 2.1.4 näher eingegangen werden.

Zu ähnlichen Ergebnissen, was die Polyadduktstruktur betrifft, gelangten gleichzeitig mit uns J. C. Salamone und Mitarbeiter [15, 17]. Sie führten auch den Vergleich mit authentischem Polyaddukt (XIX) durch, das von Meisenheimer et al. durch intermolekulare Kondensation von 4-(ß-Chlor-äthyl-)pyridin dargestellt worden war [21]. Er ergab völlige Übereinstimmung mit den Produkten der Spontan-Polymerisation.

Wie bereits angedeutet, ist es jedoch unter bestimmten Reaktionsbedingungen auch möglich, durch spontane Polymerisation von 4-VP-Salzen die isomeren Polymeren der Struktur XIV darzustellen. So konnte z.B. nachgewiesen werden, daß die Polyreaktion von 4-VP·HBr (Ib) in konzentrierter wäßriger Lösung ohne Basenzusatz zu einem Polyaddukt (XIX) führt, wohingegen man bei der entsprechenden Reaktion des Perchlorats (Ia) ein Gemisch aus überwiegend Polymerisat (XIVa) und Polyaddukt (XIXa) erhält.

2.1.3.2. Polymerisatbildung.

Um den Einfluß der Konzentration und des Gegenions auf die Struktur des Polymeren zu untersuchen, wurden 4-VP·HBr (Ib) und 4-VP·$HClO_4$ (Ia) in steigenden Konzentrationen ($c_{Mon.}$) bei 20°C in wäßriger Lösung ohne Basenzusatz polymerisiert. Die Strukturcharakterisierung erfolgte wiederum über acidimetrische Titration. Außerdem wurden viskosimetrische, sowie spektroskopische Messungen (IR, NMR) herangezogen.

In Tab. 5 sind die Ergebnisse der spontanen Polymerisation von 4-VP·HBr (Ib) zusammengefaßt.

Tab. 5: Strukturcharakterisierung der durch Spontan-Polymerisation von 4-VP·HBr (Ib) in Wasser bei 20°C erhaltenen Substanzen [a].

Nr.	$c_{Mon.}$ [Mol/l]	0.1 n NaOH[b] [ml]	$\bar{P}$ [c]	$[\eta]$[d] [dl/g]
P-4-VP·HBr (XIVb) (Modellsubst.)	-	5.10	-	-
1	1	1.83	2.9	2.8
2	2	2.07	2.6	3.8
3	3	1.89	2.8	2.1
4	4	1.60	3.4	2.0
5	5	1.94	2.8	2.1

a) Für die Proben 1 - 5 wurde IR-spektroskopisch durch die Banden zwischen 700 und 900 cm^{-1} die Polyadduktstruktur (XIX) nachgewiesen. Die NMR-Spektren der Proben 3 und 5 bestätigten dieses Ergebnis durch die beiden Triplets bei 5.22 und 3.86 ppm (δ).

b) Verbrauch an Natronlauge für jeweils 100.0 mg Einwaage.

c) $\bar{P}$ ist der aus den Titrationsdaten ermittelte mittlere Polymerisationsgrad.

d) Gemessen in o.5 m wäßriger Kalimbromid-Lösung bei 35°C $\pm$ 0.2°C.

Im Falle des Bromids laufen, wie aus Tab. 5 hervorgeht, die Polyreaktionen 6 und 7 unter Bildung des Polyaddukts XIXb auch bei höchsten Konzentrationen ausschließlich ab.

Wie die geringen Viskositäten und Polymerisationsgrade zeigen, sind die Produkte relativ niedermolekulare Oligomere. Dies beruht wahrscheinlich auf der geringen Löslichkeit des Polymeren in Wasser. Führt man die Reaktion bei 80°C statt bei 20°C durch, so erhöht sich die Viskosität des bei einer

Monomerkonzentration von 1 Mol/l erhaltenen Polymeren von 2.8 auf 4.2 dl/g, was auf die bessere Löslichkeit bei höheren Temperaturen zurückgeführt wird.

Die Abhängigkeit der Polymerisatstruktur vom verwendeten Gegenion ergibt sich aus den entsprechenden Versuchen mit 4-VP·$HClO_4$ (Ia)

Tab. 6: Strukturcharakterisierung der durch Spontan-Polymerisation von 4-VP·$HClO_4$ (Ia) in Wasser bei 20°C erhaltenen Substanzen.

Nr.	$c_{Mon.}$ [Mol/l]	0.1 n NaOH[a] [ml]	$[\eta]$ [dl/g]	$\bar{P}$ [d]	überwiegender Polymertyp
1	0. 1	2.00	0.4[b]	2.4	XIX
2	0.5	1.92	0.3[b]	2.5	"
3	1.0	3.44	31.4[c]	250 000	XIV
4	2.0	3.22	27.4[c]	210 000	"
5	3.0	3.75	13.6[c]	80 000	"
6	4.0	3.38	32.4[c]	260 000	"
6a[e]	4.0	3.95	"	"	"

a) Verbrauch an Natronlauge für 1oo.o mg Einwaage; theoretischer Verbrauch für 100% Polymerisat : 4.88 ml.

b) Gemessen in Dimethylsulfoxid bei 25°C ± 0.1°C; wegen des Polyelektrolyt-Verhaltens sind diese Viskositäten ungenau.

c) Gemessen nach dem alkalischen Abbau (vgl. Abschnitt 2.1. 4.) bei 25°C ± 0.1°C in Äthanol/Wasser 92 : 8 (Gewichtsverhältnis).

d) Berechnet aus den Titrationsdaten (Nr 1,2) und den Viskositäten (3 - 6);(vgl. Abschnitt 2.1.4.3.).

e) Lösungsmittel zur Titration : Dimethylsulfoxid/Wasser 1 : 1 (Volumenverhältnis).

Die Titration der Proben 3 - 6 aus Tab.6 sind mit Schwierigkeiten verbunden, da in der Nähe des Äquivalenzpunktes ein farbloses Polymeres ausfällt, das auf Grund weiterer Untersuchungen überwiegend aus Poly-4-vinyl-pyridin besteht. Diese Produkte bestehen somit aus C-C-Polymerisaten der Struktur XIV, was auch aus ihren IR-Spektren hervorgeht. Das bei der Probe 6a verwendete Lösungsmittel ist zwar besser geeignet, vermag jedoch ebenfalls die polymere Base nicht in Lösung zu halten. Hierdurch werden bei der Titration mit NaOH nicht erfaßte Säuregruppierungen mitgerissen, was sich dadurch nachweisen läßt, daß der p_H-Wert bei Unterbrechung der Titration am Äquivalenzpunkt absinkt (Abb. 5).

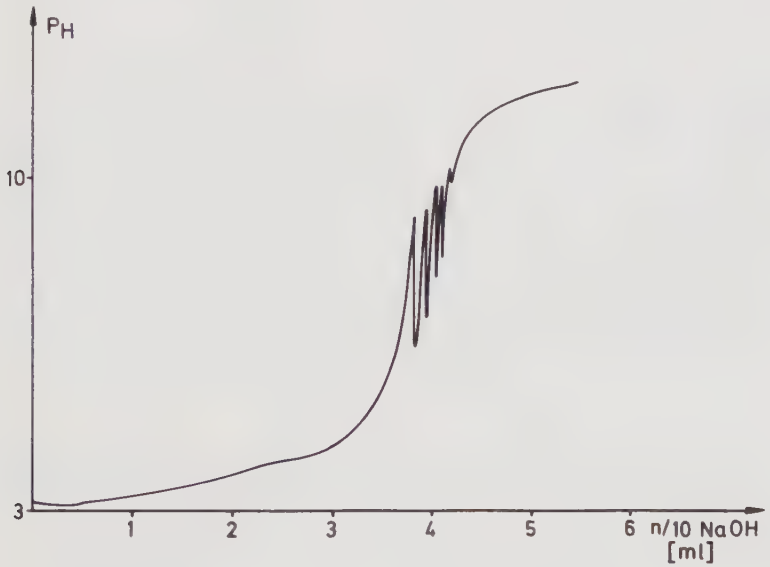


Abb. 5: Titrationskurve von Probe 4 (Tab. 6) mit mehrmaliger Unterbrechung der Titration am Äquivalenzpunkt; 100 mg Einwaage in 50 ml Wasser.

Somit sind die in Spalte 3 von Tab. 6 angeführten Titrationswerte sehr ungenau. Der wahre Wert liegt darüber. Erst im Laufe der weiteren Untersuchungen konnte dieses Problem

durch Verwendung von Aceton/Wasser 1 : 1 (Volumenverhältnis) gelöst werden.

Die Titration der Proben 1 und 2 (Tab. 6) zeigen diese Schwierigkeiten nicht. Die Lösungen färben sich während der Basenzugabe zwar leicht gelb, bleiben jedoch bis zum Ende der Titration klar. Hieraus, sowie aus den IR-Spektren dieser beiden Substanzen, geht hervor, daß es sich bei ihnen um Polyaddukte der Struktur XIX handelt. Ihr Polymerisationsgrad errechnet sich zu etwa 2.5.

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei der Spontan-Polymerisation von 4-VP·$HClO_4$ (Ia) ab einer bestimmten Konzentration (ca. 1 Mol/l) die Reaktion 8 abläuft. Der Wechsel des Polymerisationsmechanismus ist verbunden mit einer sprunghaften Steigerung des Polymerisationsgrades um mehrere Zehnerpotenzen, wie Spalte 5 von Tab.6 zeigt. Im Falle des Bromids als Gegenion laufen, wie aus Tab.5 hervorgeht, die Polyreaktionen 6 und 7 unter Bildung des Polyadduks (XIX) ausschließlich ab. Es liegt also ein deutlicher Einfluß des Anions auf das Polymerisationsverhalten vor. Der Einfluß des Lösungsmittels ist ebenfalls festzustellen: Während 1.5 molare Lösungen von Ia in N,N-Dimethylformamid XIXa ergeben, führt dieselbe Konzentration an Monomerem in Wasser überwiegend zur Polymerisatstruktur (XIV).

Die Tatsache, daß eine anionische Polymerisation in saurem Medium (der p_H-Wert der Lösungen beträgt je nach Konzentration 1 - 3) abläuft, ist mit normalen Polymerisationsmechanismen nicht vereinbar. Eine anionische Polymerisation würde normalerweise durch Säuren abgebrochen. Die Reaktion 8 kann nur dann eine Rolle spielen, wenn sich in der nächsten Umgebung des Zwitterions XV keine reaktionsfähigen Wasserstoffatome befinden und die nucleophile Addition an I so rasch abläuft, daß keine acide Verbindung zum Carbanion diffundieren kann.

Die abrupte Änderung des Polymerisationsverhaltens deutet darauf hin, daß sich die Monomermoleküle in Lösung ab einer bestimmten "kritischen" Konzentration zu geordneten Aggregaten formieren. Eine Konsequenz dieser Vorstellung wäre, daß nun in Lösung nebeneinander zwei verschiedene Reaktionstypen ablaufen können:

1) Die bereits diskutierte Polyadditions-Reaktion der frei gelösten Monomermoleküle.
2) Die Polymerisation in den geordneten Bereichen.

Die folgenden Untersuchungen sollen der Erforschung dieses Phänomens dienen.

2.1.3.3. Kinetische Untersuchungen.

Der Übergang einer Polyreaktion in Lösung zu einer Polymerisation in geordneten Bereichen sollte sich in einer Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Reaktionsordnung äußern. 4-VP·$HClO_4$ (Ia) wurde daher in steigenden Konzentrationen polymerisiert und die Polymerisationsgeschwindigkeit gravimetrisch ermittelt. Die Umsatz-Zeit-Kurven sind in Abb. 6 und die daraus berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten in Tab. 7 zusammengefaßt.

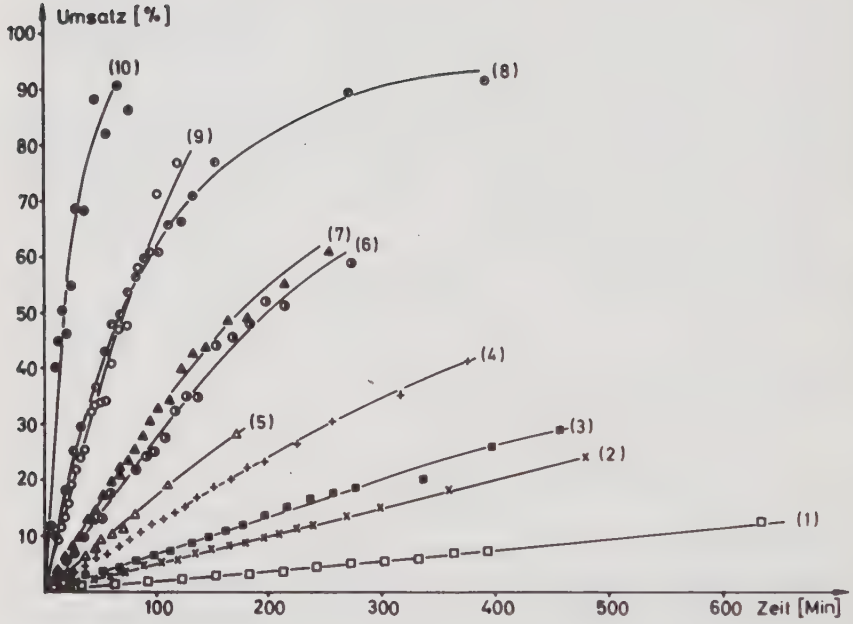


Abb. 6: Umsatz-Zeit-Kurven der Spontan-Polymerisation von 4-VP·$HClO_4$ (Ia) in Wasser bei 20°C.
□(1) = 0.2 Mol/l; ✕ (2) = 0.4 Mol/l; ■ (3) = 0.5 Mol/l; + (4) = 0.75 Mol/l; △ (5) = 1 Mol/l; ◑ (6) = 1.3 Mol/l; ▲ (7) = 1.7 Mol/l; ⊙ (8) = 2 Mol/l; ○ (9) = 2.28 Mol/l; ● (10) = 3 Mol/l.

Tab. 7: Spontane Polymerisation von 4-VP·$HClO_4$ (Ia) in Wasser bei 20°C ± 0.1°C.

$c_{Mon.}$ a) [Mol/l]	p_H-Wert	$v_p\ 10^6$ [Mol/l sec]	$v_p[H^{\oplus}]10^8$ [Mol^2/l^2 sec]
0.20	2.80	0.64	0.10
0.40	2.55	3.38	0.95
0.50	2.52	5.67	1.71
0.75	2.29	15.27	4.94
1.00	2.43	28.91	10.74
1.30	2.32	58.23	27.87
1.70	2.10	166.7	132.4
2.00	2.05	401.2	357.6
2.28	1.82	281.0	425.2
3.00	1.28	2221	11656

a) Für $c_{Mon.}$ wurde die sich aus der Einwaage ergebende Salzkonzentration verwendet. Der durch die Dissoziation entstehende Fehler ist vernachlässigbar.

Zur Ermittlung der Reaktionsordnung ist in Abb. 7 die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation gegen die dazugehörige Konzentration in doppelt logarithmischem Maßstab aufgetragen.

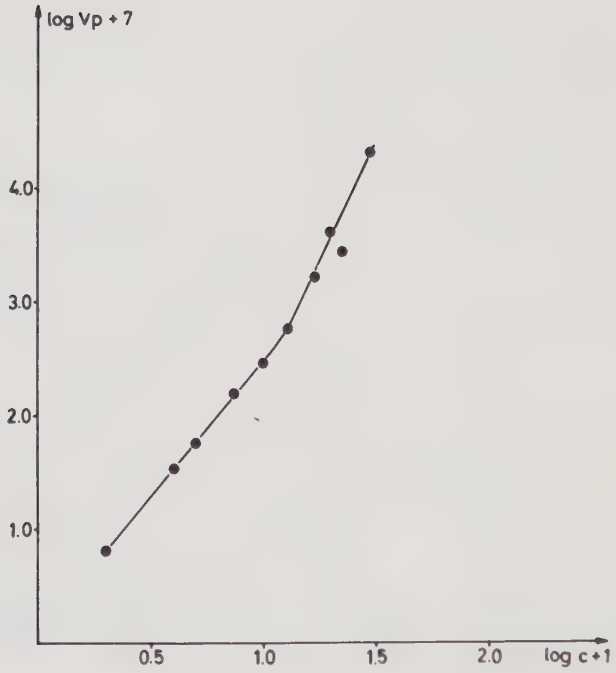


Abb. 7: Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Monomerkonzentration.

Aus Abb. 7 geht hervor, daß oberhalb der Konzentration von etwa 1 Mol/l ein rascher Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Monomerkonzentration und eine Erhöhung der Reaktionsordnung eintritt. Dieses Ergebnis beweist ebenfalls die Änderung des Polymerisationsmechanismus im Konzentrationsbereich um 1 Mol/l.

Aus der Anfangssteigung der Kurve in Abb. 7 ergibt sich ein Exponent von 2,4, den man durch folgendes kinetisches Schema erklären kann: Nimmt man die nucleophile Addition von 4-VP an die Doppelbindung des 4-VP-Salzes (6) als geschwindigkeitsbestimmend für die Bildung der Polyadduktstruktur (XIX) an (die Protonierung von XV zu XVII (7) sollte als Säure-Basen-Reaktion sehr viel rascher verlaufen), so folgt, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit proportional den Konzentratio-

nen an 4-VP (VI) und 4-VP-Salz (I) ist. In Abb.1 und Tab.1 ist bereits gezeigt worden, daß die Proportionalität der Polymerisationsgeschwindigkeit zu [4-VP] erfüllt wird.

Aus Untersuchungen von Kabanov et al. folgt ferner, daß die Geschwindigkeit in hohem Maße von der Anionenkonzentration abhängt[4]. Bei Anionenkonzentrationen unter 1 Mol/l ist sie weitgehend proportional derselben, bei höheren Konzentrationen strebt sie einem Grenzwert zu, so daß sie unabhängig von der Menge an zugesetztem Fremdsalz wird. Von den oben genannten Autoren wird vermutet, daß der Einfluß des Anions, der beim Perchlorat besonders groß ist, auf Ionenpaarbildung zwischen dem 4-Vinyl-pyridinium-Kation und dem Anion beruht, daß also ein Gleichgewicht zwischen den freien, solvatisierten Ionen und dem solvatisierten Ionenpaar besteht. Dies erachten wir jedoch noch nicht als bewiesen, da das Kation im Ionenpaar sicher eine geringere Elektrophilie besitzt als im freien Ion.

Unter Berücksichtigung des Anioneneinflusses ergibt sich somit formal folgende Gleichung.

$$v_p = k_p K [4\text{-VP}] [M] [An] \qquad (1)$$

Hierbei ist [4-VP] = Konzentration an 4-Vinyl-pyridin, [M] = Konzentration an protoniertem 4-Vinyl-pyridin, [An] = Konzentration an Anionen, k_p = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 6 und K = Proportionalitätskonstante, die die Größe des Anioneneinflusses bestimmt.

Ohne Zusatz von Fremdsalz ist die Konzentration des Anions gleich der Konzentration an protoniertem 4-VP (in stark saurem Medium ist der Fehler, der durch die Dissoziation des Kations entsteht, vernachlässigbar klein), und es läßt sich daher folgende kinetische Gleichung aufstellen

$$v_p = k_p K [4\text{-VP}] [M]^2 \qquad (2)$$

[4-VP] und [M] sind mit dem p_H-Wert der Lösung durch das Säure-Basen-Gleichgewicht verknüpft:

$$\frac{[4\text{-VP}]\,[H^{\oplus}]}{[M]} = K_S \qquad (3)$$

oder, da $[4\text{-VP}] = [H^{\oplus}]$:

$$[H^{\oplus}] = K_S^{1/2}[M]^{1/2} \qquad (3a)$$

Aus (2) und (3) folgt (4)

$$v_P = k_P K K_S \frac{[M]^3}{[H^{\oplus}]} \qquad (4)$$

Gleichung 4 läßt sich mit Hilfe von (3a) zu (5) umformen:

$$v_P = k_P' K K_S^{1/2} [M]^{2.5} \qquad (5)$$

Der aus Abb. 7 ermittelte Exponent der Reaktion bei niedrigen Monomerkonzentrationen von 2.4 stimmt mit dem theoretischen Wert von 2.5 der Gleichung 5 gut überein.

Zur weiteren Prüfung dieser Kinetik wurde entsprechend Gleichung 4 das Produkt aus Geschwindigkeit und Protonenkonzentration gegen die Monomerkonzentration in doppelt logarithmischem Maßstab aufgetragen. (Abb. 8)

Der sich aus der Anfangssteigung ergebende Exponent von 3.1 stimmt mit dem berechneten Wert von 3.0 gut überein. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit neueren Messungen von Kabanov et al., die die Kinetik der Polyadduktbildung bei wesentlich höheren p_H-Werten untersuchten [12].

Auch diese Auftragung der kinetischen Ergebnisse zeigt, daß ab Konzentrationen von etwa 1 Mol/l die spontane Polymerisation von 4-Vinyl-pyridinium-perchlorat (Ia) in Wasser nach einem anderen Mechanismus abläuft. Wie oben gezeigt wurde, entsteht oberhalb dieser "kritischen" Konzentration im Falle

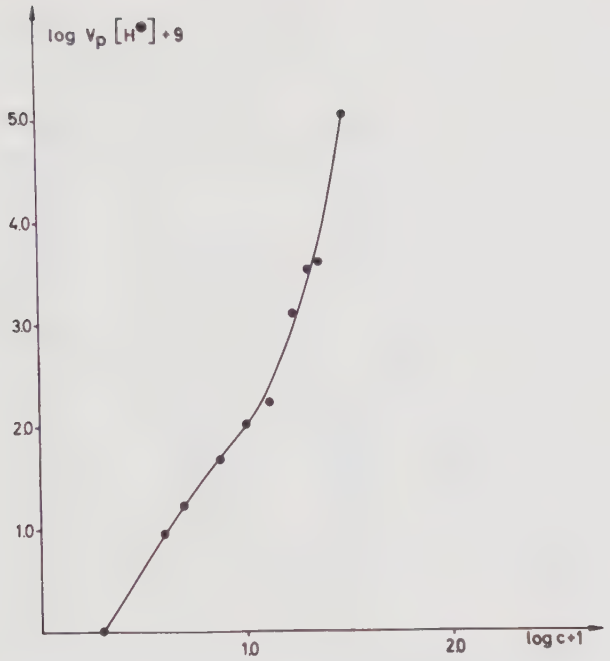


Abb. 8: Darstellung des Produktes aus v_p und $[H^\oplus]$gegen die Monomerkonzentration.

des Perchlorats in zunehmendem Maße die Struktur eines Polymerisats (XIV), wohingegen sich darunter die eines Polyaddukts (XIX) bildet. Auch der Polymerisationsgrad der erhaltenen Polymeren steigt ab dieser Konzentration sprunghaft an.

2.1.3.4. Polymerisation in Micellen

Wie die Entstehung der Polyadduktstruktur zeigt, ist das Zwitterion XV unter den angegebenen Reaktionsbedingungen normalerweise nicht beständig, sondern reagiert äußerst schnell mit Säure unter Protonenanlagerung. Daß trotzdem bei höherer Monomerkonzentration die anionische Polymerisation (8) stattfindet, läßt sich durch die Annahme einer Polyreaktion in

orientierten Bereichen erklären. Diese kann man sich als Micellen vorstellen, welche das 4-Vinyl-pyridinium-Kation bei der kinetisch ermittelten "kritischen" Konzentration bildet.

Löst man ein anorganisches Salz in Wasser, so werden nach der Dissoziation beider Ionen sowohl Kation als auch Anion von Wassermolekülen solvatisiert. Die Ursache dieses Vorgangs liegt in dem Freiwerden der Solvatationsenergie und dem Gewinn an Entropie. Die Summe beider Beiträge überwiegt die aufzubringende Gitterenergie des Kristalls und die Dissoziationsenergie des Ionenpaars. Löst man eine oberflächenaktive Substanz, z.B. ein langkettiges Alkylamin-hydrochlorid, in Wasser, wird das anorganische Ion durch dieselben Effekte ebenfalls vollständig solvatisiert. Dies gilt jedoch nicht in demselben Maße für das langkettige Kation. Der polare, ionische Teil des Ions wird zwar von Wassermolekülen solvatisiert, der organische Rest aber hat eine geringe Affinität zu polaren Molekülen. Die geringe Wechselwirkung zwischen dem Kohlenwasserstoffrest und den Wassermolekülen beruht jedoch nicht auf wirklichen Abstoßungskräften beider. Vielmehr ist der Grund in den starken Anziehungskräften der Wassermoleküle aufeinander (Wasserstoffbrückenbindung) und der geringen Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffreste untereinander zu finden. Ab einer bestimmten Konzentration kann der Gewinn an freier Enthalpie, der durch die vollständige Solvatation der gleichsinnig geladenen Kationen (Coulomb-Abstoßung) und dem damit verbundenen Entropiegewinn erfolgt, den Verlust an freier Enthalpie, der durch die Zerstörung der Wasserstruktur eintritt, nicht mehr kompensieren. Ab dieser Konzentration, die man als kritische Micellkonzentration (c_K, im angelsächsischen Schrifttum c.m.c.) bezeichnet, ist es energetisch günstiger, daß die Alkylreste sich zu Aggregaten aneinanderlegen. Die sich so bildende Micelle enthält also in ihrem Inneren den hydrophoben und nach außen, dem Wasser zugekehrt und von diesem solvatisiert, den hydrophilen Teil des Ions. Für den Fall der 4-Vinyl-pyridiniumsalze ist dies schematisch in Abb. 9 dargestellt, wobei der Einfachheit halber die aromatischen

Ringe in lamellarer Anordnung gezeichnet sind. Aussagen über die wirklich vorliegende Micellstruktur der Monomeren können noch nicht gemacht werden. Ganz allgemein ist über die Feinstruktur von Micellen noch relativ wenig bekannt.

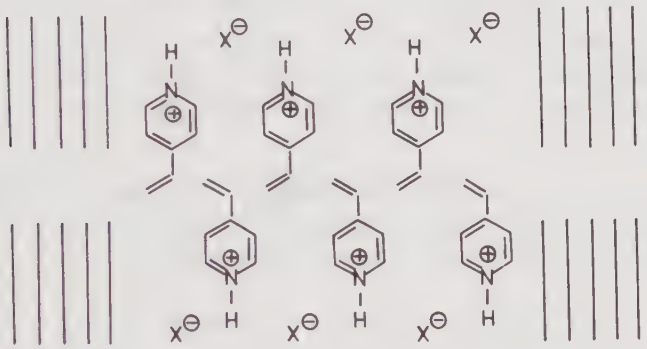


Abb. 9: Schematische Darstellung der micellaren Anordnung von 4-Vinyl-pyridiniumsalzen.

Diese Anordnung würde zweierlei bewirken:

1) Das System wäre bereits so hoch geordnet und die Vinylgruppen so günstig placiert, daß die Reaktionskette äußerst rasch ablaufen könnte. Die Zahl von Stößen, die zur Reaktion führt, wäre wesentlich höher als bei diffusionskontrollierten Reaktionen in Lösung.
2) Die Vinylgruppen befänden sich im Inneren der Micelle und wären so vor Abbruchsreaktionen weitgehend geschützt.

Die hier entwickelte Theorie steht also in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, sowohl was den stärkeren Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Monomerkonzentration, als auch was die Produktstruktur und den Reaktionsmechanismus (anionische Polymerisation in saurem Medium) betrifft.

2.1.3.5. Nachweis der Micellen von Pyridiniumsalzen in Wasser

Da es nicht möglich ist, stabile wäßrige Lösungen von 4-Vinyl-pyridiniumsalzen ohne Säurezusatz herzustellen, wurden die kolloidchemischen Untersuchungen mit 4-Äthyl-pyridiniumsalzen (Xa,b) als Modellverbindungen durchgeführt. Zur Ermittlung der kritischen Micellkonzentration wurden sowohl Messungen der Viskosität [23] der Salzlösungen als auch ihrer Oberflächenspannung [24] verwendet. In beiden Fällen wird die kritische Micellkonzentration durch einen Knick in den Meßkurven ermittelt.

Abb. 10 und 11 zeigen die Abhängigkeit der Viskosität wäßriger Lösungen von 4-Äthyl-pyridinium-perchlorat (Xa) und 4-Äthyl-pyridinium-bromid (Xb) von der Konzentration.

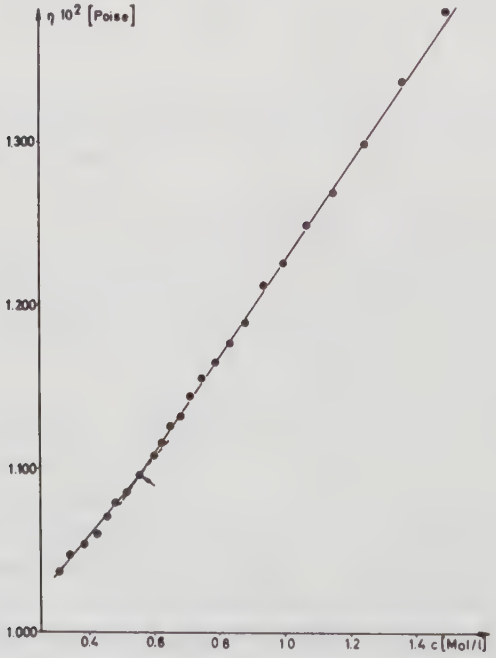


Abb. 10: Viskosität wäßriger Lösungen von 4-Äthyl-pyridinium-perchlorat (Xa) in Abhängigkeit von der Konzentration (20°C ± 0.1°C).

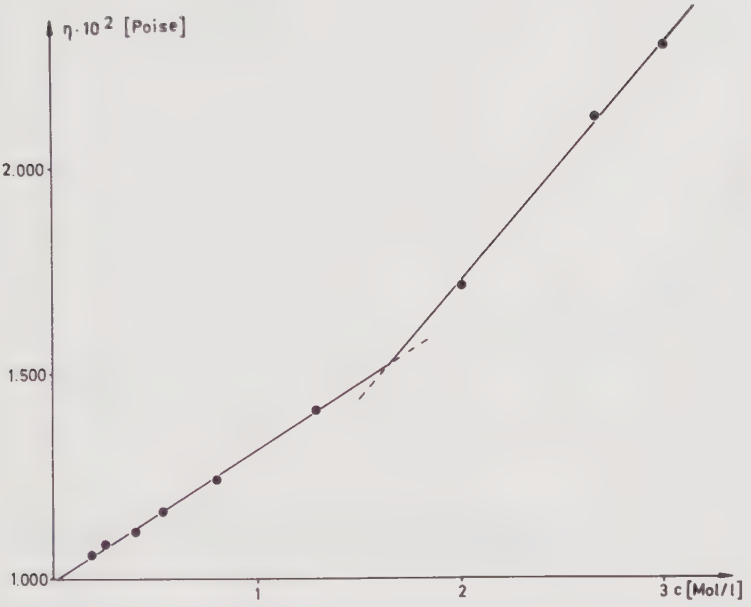


Abb. 11: Viskosität wäßriger Lösungen von 4-Äthyl-pyridiniumbromid (Xb) in Abhängigkeit von der Konzentration ($20^{\circ}C \pm 0.1^{\circ}C$).

Aus den Abb. 10 und 11 lassen sich für das 4-Äthyl-pyridinium-perchlorat und das entsprechende Bromid c_K-Werte von 0.56 bzw. 1.64 Mol/l ermitteln. Der Wert des Perchlorats wird durch die Messung der Oberflächenspannung bestätigt, bei der sich ein c_K-Wert von 0.47 Mol/l ergibt (Abb. 12)

Der Einfluß der Anionen ist in Übereinstimmung mit anderen Messungen, die ebenfalls zeigen, daß langkettige Ammoniumperchlorate eine niedrigere c_K haben als die entsprechenden Bromide [25]. Dieser Effekt beruht wahrscheinlich auf dem unterschiedlichen Einfluß der Anionen auf die Wasserstruktur [26].

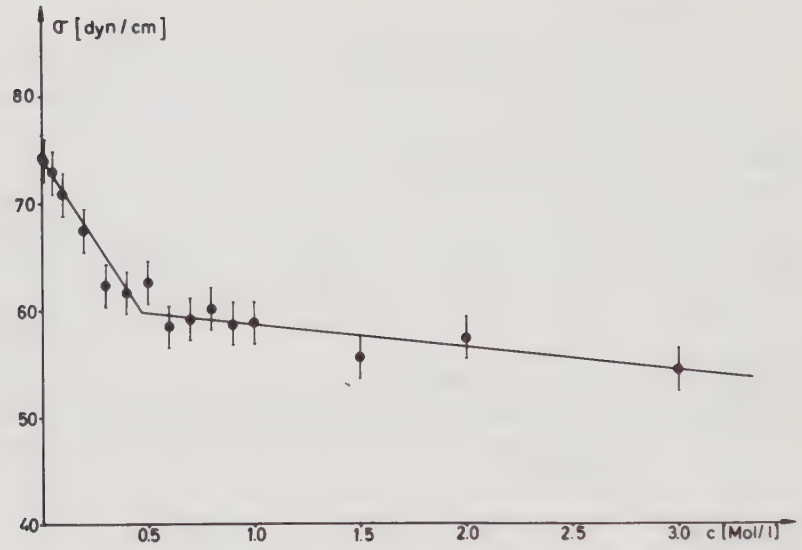


Abb. 12: Oberflächenspannungen wäßriger Lösungen von 4-Äthyl-pyridinium-perchlorat in Abhängigkeit von der Konzentration ($20^{o}C \pm 0.5^{o}C$).

Berücksichtigt man, daß sich Bromid und Chlorid in ihrem Einfluß auf die Größe der c_K nicht stark voneinander unterscheiden [27], läßt sich aus der halblogarithmischen Auftragung der c_K gegen die Zahl der Kohlenstoffatome im Alkylrest ermitteln, daß 4-Äthyl-pyridin (XI) einem Alkylamin mit 4.5 C-Atomen entspricht, daß also der Pyridinring 2.5 Methylen-Gruppen ersetzt (Abb. 13).

Von dem Benzolring, der ein C-Atom mehr enthält, ist bekannt, daß er 3.5 - 4 Methylengruppen entspricht [29].

Vergleichende Untersuchungen von gesättigten und ungesättigten aliphatischen Tensiden haben gezeigt, daß die Einführung von C=C-Doppelbindungen anstelle einer C-C-Einfachbindung die kritische Micellkonzentration um das 2 bis 4-fache erhöht [27].

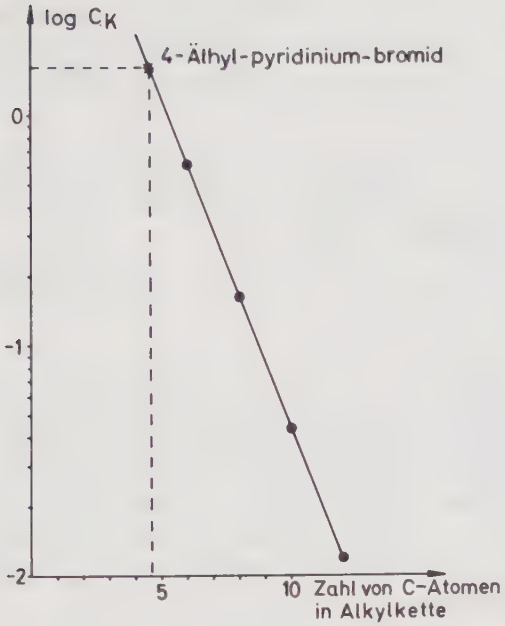


Abb. 13: Der Logarithmus der c_K von Alkylamin-hydrochloriden als Funktion der Kettenlänge (nach Lit.Zit. 28).

Für das 4-VP·$HClO_4$ (Ia) läßt sich hiernach eine c_K von 1 bis 2 Mol/l, für das entsprechende Bromid (Ib) eine solche von 3 bis 6 Mol/l abschätzen. Für Ia entspricht dieser Wert der auf kinetische Weise ermittelten "kritischen" Konzentration, bei der sowohl eine Änderung des Reaktionsmechanismus als auch der Produktstruktur eintritt. Polymerisate der Struktur XIV konnten ab Konzentrationen von 1 Mol/l in Wasser gefunden werden, wobei oberhalb von 2 Mol/l in keinem Fall Polyaddukte (XIX) isoliert wurden.

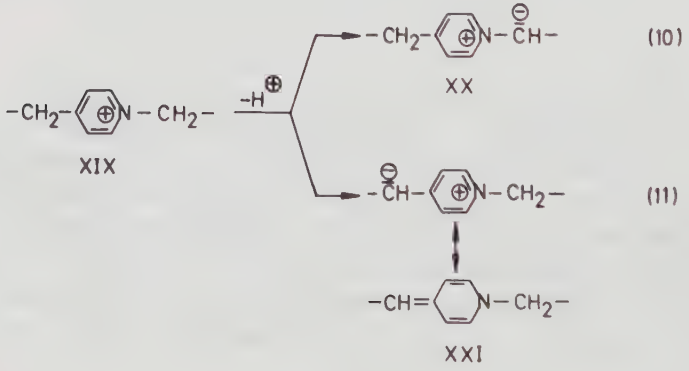
Demgegenüber polymerisiert 4-VP·HBr (Ib) in dem realisierbaren Konzentrationsbereich (man kann bis zu 5 m Lösungen herstellen) ausschließlich zur Polyadduktstruktur, was auf Grund des abschätzbaren hohen c_K-Wertes verständlich er-

scheint. In organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Alkohol oder N,N-Dimethyl-formamid können sich keine Micellen bilden, so daß hier sowohl aus Ia als auch Ib die Polyadduktstruktur entsteht.

2.1.4. Vergleichende Strukturuntersuchung der Polymeren und ihrer Modelle.

2.1.4.1. Alkalischer Abbau von 1-Methyl-4-äthyl-pyridinium-jodid.

Wie bereits erwähnt (Kap. 2.1.3.1.), zeigt die Titrationskurve der Polyaddukte (Abb. 4), daß neben der aciden Endgruppe $\overset{\oplus}{N}$-H weitere, allerdings nur schwach acide Wasserstoffatome vorliegen. Zur Erklärung dieser Acidität läßt sich entweder die Bildung eines Pyridinium-ylids (XX) oder die des durch Addition von 4-VP an ein 4-VP-Salz ebenfalls entstehenden Pyridon-methids (XXI) heranziehen.



Durch vergleichende Untersuchungen an den Modellsubstanzen 1-Methyl-4-äthyl-pyridinium-jodid (XII) sowie 1-Methyl-d_3-4-äthyl-pyridinium-jodid (XIII) konnte gezeigt werden, daß in

alkalischem Medium ausschließlich die Reaktion 11 stattfindet. Abb. 14 zeigt die NMR-Spektren der Modellsubstanz XII nach verschieden großen Basenzugaben.

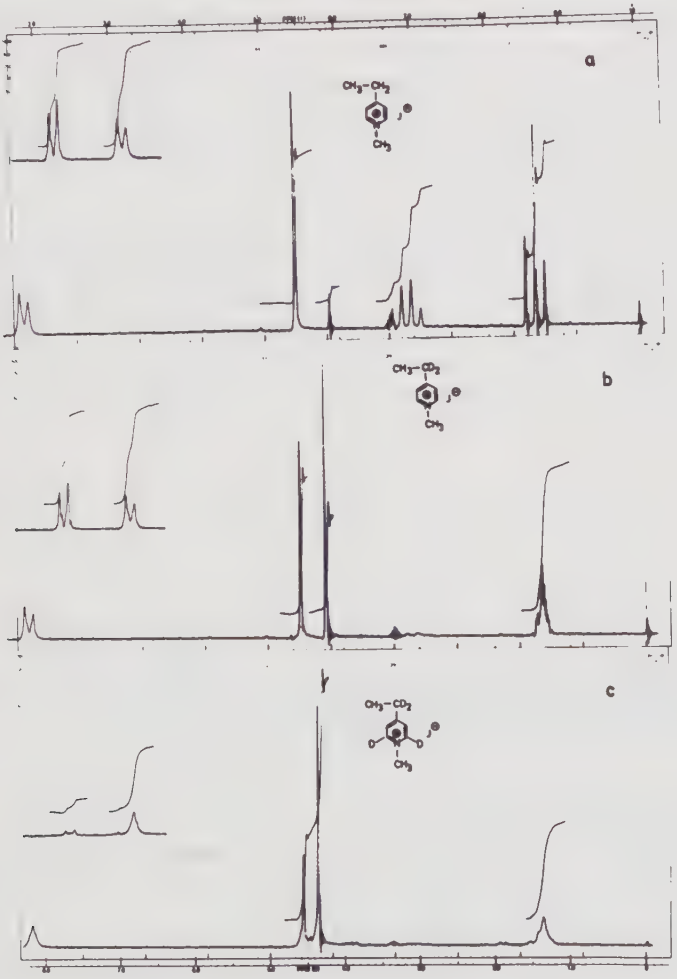


Abb. 14: NMR-Spektrum von 1-Methyl-4-äthyl-pyridinium-jodid (XII) bei 40°C
a) in Methanol-d_4,
b) in Methynol-d_4 und 1 Tropfen 1 m NaOD in D_2O,
c) in Methanol-d_4 und 1 Tropfen 10 m NaOD in ^2D_2O.

In schwach alkalischem Medium (Abb. 14b) zeigt nur die γ-ständige Methylengruppe einen Wasserstoff-Deuterium-Austausch, wodurch das Quartett der Methylengruppe bei 3.11 ppm verschwindet und die beiden Protonen als Lösungsmittelsignal bei 4.25 ppm erscheinen. Das Singulett der N-Methylgruppe bleibt voll erhalten; diese Gruppierung besitzt demnach eine wesentlich geringere Acidität. In stark alkalischem Medium (Abb. 14c) tauschen auch die Wasserstoffatome in 2- und 6-Stellung des Pyridiniumkerns mit dem Lösungsmittel aus, wodurch sich das Dublett bei 9.10 ppm durch das Fehlen der Kopplung $J_{2,3}$ in ein Singulett umwandelt. Das Lösungsmittelsignal entspricht daher hier 4 Protonen. Durch den totalen Austausch der Methylenprotonen wandelt sich auch das Triplett der C-Methylengruppe bei 1.38 ppm in ein Singulett um. Selbst in diesem stark basischen Medium zeigt die $N\text{-}CH_3$-Gruppe keinen Wasserstoff-Deuterium-Austausch.

2.1.4.2. Thermischer Abbau von 1-Methyl-4-äthyl-pyridiniumjodid.

Auch die thermische Jodwasserstoff-Abspaltung aus XII verläuft über eine Protonenablösung an der Methylengruppe. Massenspektroskopisch läßt sich dieser Reaktionsverlauf durch Vergleich mit Zerfallsreaktionen der entsprechenden $1\text{-}CH_3\text{-}d_3$-Verbindung (XIII) zeigen (Abb. 15).

Für beide Verbindungen gibt es unter diesen Bedingungen 2 verschiedene und voneinander unabhängige Zerfallswege:

1) Der Zerfall in Methyljodid (MZ 142) bzw. Methyljodid-d_3 (MZ 145) und 4-Äthylpyridin, dessen Zerfallsschema bekannt ist [30] (MZ 107, 93, 79, 65, 51, 39).
2) Die Abspaltung von Jodwasserstoff (MZ 128). Beweisführend für die Bildung des Pyridon-methids ist, daß aus der deuterierten Verbindung (XIII) kein DJ (MZ 129) abgespalten wird, sowie, daß den Bruchstücken mit den Massenzahlen 120 und 121 im Falle der undeuterierten Verbindung die Massenzahlen 123 und 124 der deuterierten Verbindung entsprechen.

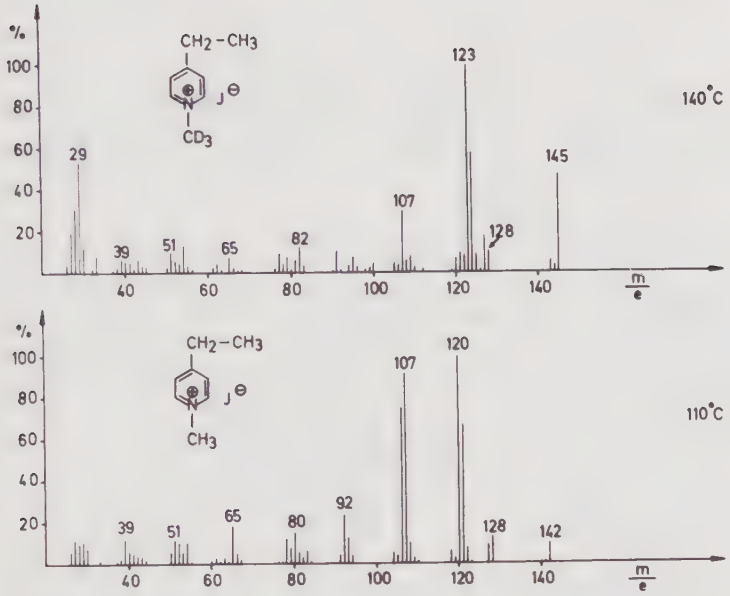


Abb. 15: Massenspektren von 1-Methyl-4-äthyl-pyridinium-jodid (XII) und 1-Methyl-d_3-4-äthyl-pyridinium-jodid (XIII) bei 13 eV.

Der Zerfall der beiden Verbindungen (XII, XIII) ist in Abb. 16 zusammengefaßt.

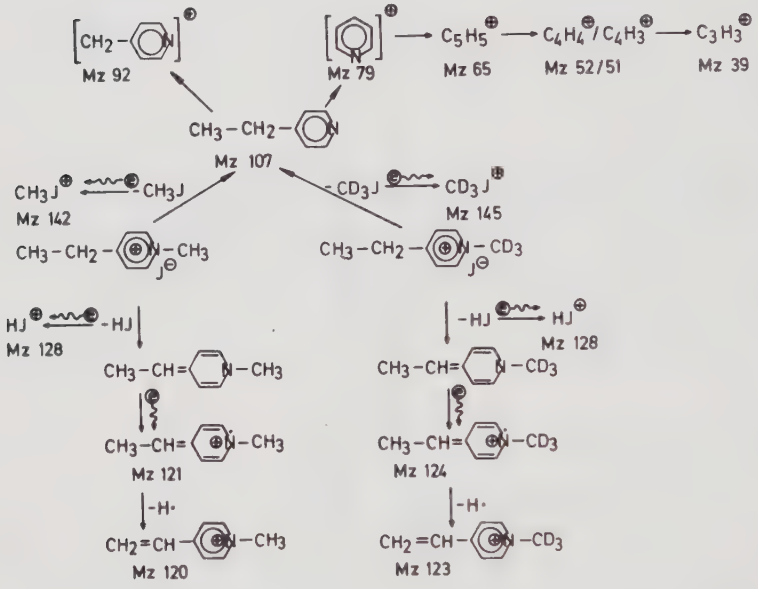


Abb. 16: Zerfallsschema von 1-Methyl-4-äthyl-pyridiniumjodid und 1-Methyl-d_3-4-äthyl-pyridiniumjodid bei 13 eV und 110 bzw. 140°C.

Als weiterer Beweis für den Reaktionsschritt 11 ist zu werten, daß die Protonenablösung im Falle von 1,2-Dialkyl-pyridiniumsalzen ebenfalls zu Pyridonmethiden führt[31,19].

2.1.4.3. Alkalische Behandlung der durch Spontan-Polymerisation dargestellten Substanzen.

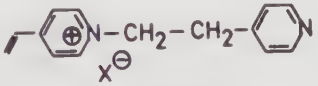
Überträgt man die an Modellverbindungen bewiesene Acidität der γ-ständigen Methylengruppe auf das Polyaddukt, so wird damit Reaktionsgleichung 11 bestätigt. Im Falle der Poly-

addukte führt die alkalische Behandlung jedoch über die Stufe des Pyridon-methids hinaus zum Abbau der Polymeren, wobei sich nach Gl. 12 durch Hofmann-Eliminierung 4-Vinyl-pyridin (VI) bildet.

(12)

XXI VI

Der alkalische Abbau geht bei Raumtemperatur bis zu dem Dimeren XXII, wie G. Walter an ähnlichen Verbindungen des 2-VP-Systems zeigen konnte [19].



XXII

Die Dimeren sind stabil und konnten im Falle des 2-VP-Salzes isoliert werden.

Das entstandene 4-VP (VI) konnte durch Extraktion isoliert, durch Destillation gereinigt und spektroskopisch (IR- und NMR) durch Vergleich mit authentischen Proben nachgewiesen werden. So konnten aus einer Probe PA-4-VP•$HClO_4$ (XVIa), die auf Grund der Titration als dimer bis trimer anzusehen war, 0.3 Äquivalente 4-VP isoliert werden, was ebenfalls mit der Struktur eines Trimeren in Einklang steht.

Da die Umkehrung der Reaktionen 11 und 12 die Synthesereaktionen der Polyadduktstruktur darstellen, stehen Addition und Eliminierung bereits bei Raumtemperatur im Gleichgewicht, wobei die Lage des Gleichgewichts vom p_H-Wert des Reaktionsmediums abhängt.

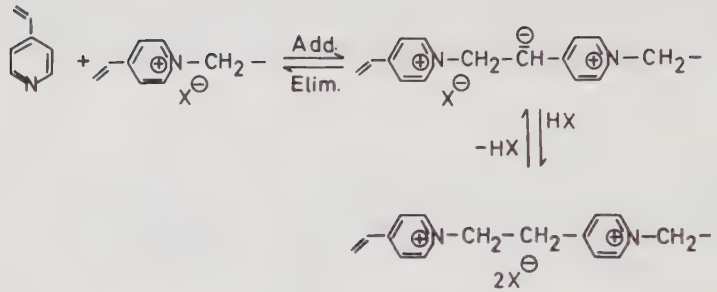


Abb. 17: Auf- und Abbau der Polyadduktstruktur.

Irreversibel wird die spontane Polymerisation der 4-Vinyl-pyridiniumsalze erst dann, wenn infolge Micellenbildung die Polymerisatstruktur (XIV) entsteht.

Wie in Kapitel 2.1.3.2. gezeigt wurde, besteht das bei der alkalischen Behandlung der Polymerisate anfallende Produkt zu großen Teilen aus Poly-4-vinyl-pyridin. Die Frage, wie groß diese Anteile sind und ob Mischstrukturen in einer Kette auftreten, soll im Folgenden untersucht werden. Weiterhin war es wichtig, Näheres über das Molekulargewicht der Substanzen und die Länge der Polymerisatsequenzen zu erfahren; letztere sollte ein Mindestmaß für die Größe der Micelle sein. Zu diesen Untersuchungen wurden die im Verlaufe der kinetischen Versuche (Kap. 2.1.3.3.) erhaltenen Proben verwendet.

Zur Ermittlung des Gehalts an Polymerisat boten sich zwei Methoden an:

1) Die direkte Berechnung aus den Titrationsdaten (vgl. Kap. 2.1.3.2.). Als Lösungsmittel wurde hierbei Wasser/Aceton 1:1 (Volumenverhältnis) verwendet, in dem sowohl Salz als auch polymere Base löslich sind, so daß keine Mitreißeffekte auftreten konnten.
2) Mit schwachen Basen, wie z.B. verdünntem Ammoniak ist zwar aus den N-H-Salzen die Pyridingruppe freisetzbar; unter diesen Bedingungen ist jedoch die Hofmann-Eliminierung noch nicht möglich, so daß pro Pyridiniumkern

in der Hauptkette ein Gegenion gebunden bleibt. Die Polymerisate wurden daher mehrmals mit verdünntem Ammoniak behandelt und der Salzgehalt der Produkte durch Chloranalyse ermittelt.

Die mit Ammoniak behandelten Proben mußten noch relativ viele Addukt-Einheiten enthalten, was sich darin zeigte, daß sie in Methanol unlöslich waren, wohingegen reines Poly-4-vinyl-pyridin in diesem Lösungsmittel gut löslich ist.

Da die Polyaddukte in stärker alkalischem Medium zu 4-Vinylpyridin abgebaut werden, wurden die Substanzen danach in 0.5m methanolischer Natronlauge für 24 h digeriert, wobei sie in Lösung gingen. Aus den Viskositäten der Polymeren wurden die Molekulargewichte und Polymerisationsgrade berechnet. Die so erhaltenen Werte sind jedoch unsicher, da die Umrechnung nach einer $[\eta]$-Molekulargewichts-Beziehung durchgeführt wurde, die nur für Poly-4-vinyl-pyridin Gültigkeit besitzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

Tab. 8: Alkalischer Abbau der polymeren 4-VP•$HClO_4$-Salze

Nr.	$c_{Mon.}$ [Mol/l]	Mol-% Polymerisat aus Titration	Cl-Analyse	$[\eta]$ [dl/g] a)	$\bar{P}$ aus Titration	$[\eta]$ b)
1	0.2	-	-	-	2.8	-
2	0.4	-	-	-	2.1	-
3	0.5	-	-	-	2.6	-
4	0.75				2.2	
5	1.0	78	91	31.4	-	250 000
6	2.0	82	88	27.4	-	210 000
7	3.0	61	86	13.6	-	80 000
8	4.0	82	93	32.4	-	260 000

a) Nach Behandlung mit methanolischer Natronlauge; gemessen in Äthanol/Wasser 92:8 (Gewichtsverhältnis) bei 25°C ± 0.1 °C

b) Berechnet nach $[\eta] = 12.0 \cdot 10^{-5}$ dl/g $M^{0.73}$ (Lit.Zit. 32)

Da die Proben auch nach dem alkalischen Abbau noch Salzstrukturen enthalten (s. unten), ist die Anwendung der ange-

gebenen $[\eta]$- M - Beziehung mit einem großen Fehler behaftet. Die Abstoßung der gleichsinnig geladenen Pyridiniumkerne hat eine Aufweitung der Knäuel zur Folge, so daß die angegebenen Polymerisationsgrade zu hoch sind.

Die Probe 8 wurde nach der Alkalibehandlung bei Raumtemperatur nochmals 50 h in 1 m Natronlauge (Lösungsmittel: Methanol/Wasser 3:2) refluxiert. Danach bestand die Substanz zu 97% aus Poly-4-vinyl-pyridin; noch 3% Adduktstruktur waren über die Chlor-Analyse nachweisbar. Dies bedeutet, daß immerhin noch etwa jede 30. Gruppe des Polymeren aus einer Salzstruktur besteht. Der Versuch, diese NMR-spektroskopisch nachzuweisen, schlug fehl; das Spektrum entsprach völlig dem von reinem Poly-4-vinyl-pyridin. Die Viskosität der Probe betrug 40.1 dl/g entsprechend einem Polymerisationsgrad von 360 000. Die Zunahme des Polymerisationsgrades ist zur Zeit noch nicht erklärbar. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß der Anstieg auf Fraktionierung beim Umfällen zurückzuführen ist.

Aus Tab. 8 ist ersichtlich, daß die Polymeren nicht aus einem Gemisch aus den beiden reinen Formen, nämlich Polyaddukt (XIX) und Polymerisat (XIV) bestehen, sondern echte Copolymere sind. Andernfalls wären beide unter den angewendeten Bedingungen voneinander getrennt worden, da das Poladdukt in Wasser löslich, Poly-4-vinyl-pyridin jedoch unlöslich ist. Durch wiederholte Behandlung mit Alkali erhält man Polymere, die aus immer reinerem Poly-4-VP bestehen. Anschaulich läßt sich diese Entwicklung IR-spektroskopisch demonstrieren, da das Perchloration eine starke Absorptionsbande bei 1100 cm^{-1} besitzt (Abb. 18).

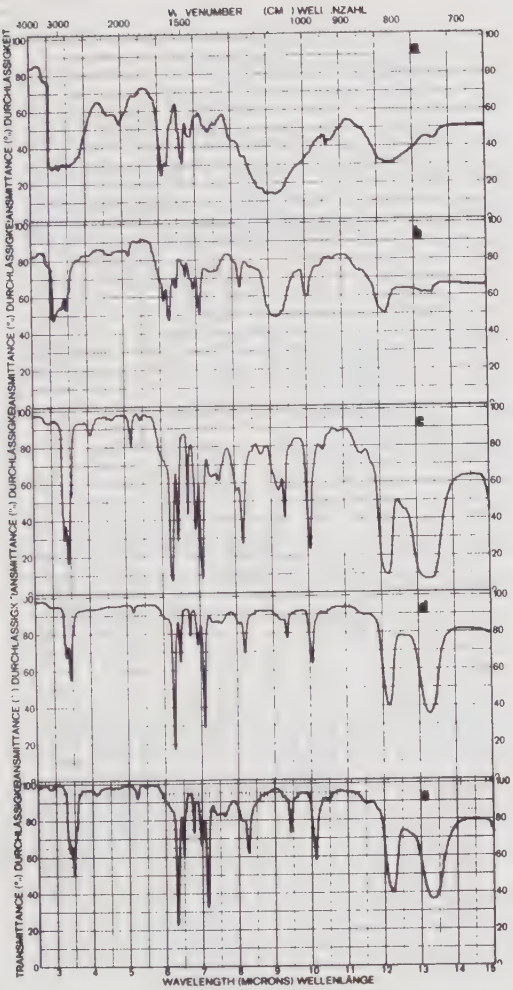
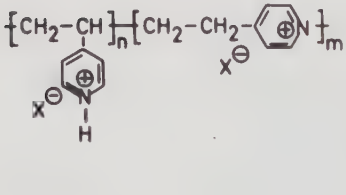


Abb. 18: Vergleich der IR-Spektren von
a) Produkt der Spontan-Polymerisation von 4-VP·$HClO_4$ in 4 m wäßriger Lösung;
b) nach Behandlung mit verdünntem wäßrigen Ammoniak;
c) nach kaltem alkalischem Abbau;
d) nach heißem alkalischem Abbau;
e) Poly-4-vinyl-pyridin (durch radikalische Polymerisation erhaltene Vergleichssubstanz).

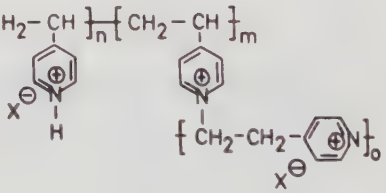
Die Spektren a und b wurden als KBr-Preßlinge, der Rest als Film aufgenommen.

Ferner zeigt Tab. 8, daß die prozentualen Anteile an Polymerisatstruktur von ein und derselben Probe je nach angewendetem analytischen Verfahren verschieden groß sind. In der Regel erhält man jedoch 70 - 90% Polymerisat. Die Chlor-Analyse liefert jeweils den höheren Wert, was darauf hindeutet, daß selbst unter den angewendeten sehr schonenden Bedingungen (0.1 m Ammoniak) ein teilweiser Abbau der Polyadduktstruktur erfolgte. Für den Aufbau des Copolymeren und die Anordnung der Adduktstruktur im Makromolekül gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten:

1) Ein Blockcopolymeres, das die Adduktstruktur in der Hauptkette trägt (XXIII). Zu dieser Anordnung würde man gelangen, wenn sich dem Abbruch der Micellenpolymerisation eine Reihe Polyadditionsschritte anschlössen, woraufhin die Reaktionskette wiederum durch eine Micelle liefe.
2) Ein Propfcopolymeres, das die Adduktstruktur in Seitenketten trägt (XXIV). Diese Struktur würde sich durch Pfropfung von 4-VP-Salz mittels der Reaktionen 6 und 7 an das entstehende oder entstandene Polymerisat bilden.



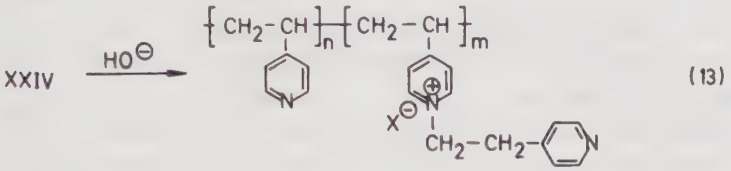
XXIII



XXIV

Läge XXIII vor, so müßte man, falls $m > 1$, bereits beim alkalischen Abbau in der Kälte praktisch reines Poly-4-vinylpyridin erhalten, da bei den hohen Molekulargewichten die als Salzstruktur verbleibende Endgruppe (durch Reaktion 6) nicht mehr nachweisbar wäre. Dies ist jedoch nicht der Fall. Auch nach dem heißen alkalischen Abbau kann man noch Salzstrukturen nachweisen. Teilweise ähnelt das Viskositätsverhalten der Proben auch nach der Behandlung mit Alkali dem von Polyelektrolyten. Entweder ist also in der Struktur

XXIII m = 1: in diesem Fall müßte sich der Polymerisationsgrad bei Behandlung mit Alkali in der Hitze stark verringern, was nicht der Fall ist. Oder aber das Polymere besitzt die Struktur XXIV und der alkalische Abbau verläuft bis zum vorletzten Glied der aufgepfropften Seitenkette, das erst unter sehr viel drastischeren Bedingungen eliminierbar wäre (13).



(13)

Zusammenfassend ist zu diesem Punkt zu bemerken, daß auf Grund der bis jetzt vorliegenden Ergebnisse keine eindeutige Entscheidung zwischen den Strukturen XXIII und XXIV möglich ist, jedoch XXIV als die wahrscheinlichere angenommen werden kann.

Überraschend ist die große Sequenzlänge der Polymerisate. Die in der Literatur [33] angegebene Aggregationszahl für Tenside übersteigt selten 10^3, doch ist bekannt,daß in hochkonzentrierten Lösungen ein neuer Typ von Micelle auftritt, deren Tensidmoleküle höchstwahrscheinlich blättchenförmig und lamellar ähnlich Abb. 9 angeordnet sind [34]. Leider sind jedoch für diese sogenannte "Großmicelle" keine Aggregationszahlen bekannt, so daß ein Vergleich nicht möglich ist. Die in Tab. 8 auftretenden Differenzen und Unregelmäßigkeiten zeigen, daß die angewendeten Untersuchungsverfahren nur ein ungenaues Bild der wahren Polymerstruktur liefern. Was fehlt, sind besser reproduzierbare Polymerisationsverfahren, um z.B. den Wechsel des Mechanismus genauer erfassen zu können und Methoden der absoluten Molekulargewichtsbestimmung. Letzteres wäre z.B. mit Hilfe von Lichtstreuung oder Ultrazentifuge möglich.

2.2. Thermische Polymerisation von 4-Vinyl-pyridinium-perchlorat.

Wie bereits erwähnt (s. Einleitung), ist es nicht möglich, die Schmelzpunkte der Monomeren 4-VP·$HClO_4$ (Ia) und 4-VP·HBr (Ib) genau zu bestimmen, da die Substanzen beim Aufschmelzen bzw. noch unterhalb des Schmelzpunktes extrem rasch polymerisieren. Auf der vorgeheizten Platte erhält man Schmelzpunkte von etwa 121°C (Ia) und 258°C (Ib). Die nach den üblichen Methoden (IR, NMR, Titration, alkalischer Abbau) durchgeführten Strukturbestimmungen der Polymeren ergaben dasselbe Bild wie bei der Polymerisation in Lösung: Das Perchlorat reagiert überwiegend zur Polymerisatstruktur (XIV), wohingegen das Bromid Polyaddukt bildet. (Die Untersuchung des Bromids wurde von D.Thunig durchgeführt[35]. Im weiteren Verlauf soll vor allem das Verhalten des Perchlorats diskutiert werden.

Titration und Chlor-Analyse ergaben, daß das Polymere zu 82 bzw. 81 Molprozent Polymerisat enthält. Der Polymerisationsgrad dieser Sequenzen beträgt 84000 entsprechend einer Viskosität von 13.9 dl/g. Die Substanz wurde ebenfalls dem alkalischen Abbau in der Hitze unterworfen, woraufhin der Polymerisationsgrad auf 56000 ($[\eta]$ = 10.5 dl/g) absank. Der Anteil an Salzstruktur betrug danach nur noch 1,9 Molprozent (0.62% Chlor).

Um den Verlauf dieser Polymerisation näher zu erkunden, wurden kalorimetrische Untersuchungen an einem DSC-Kalorimeter durchgeführt[+]. Abb.19 zeigt drei der so erhaltenen Diagramme. Aus den Diagrammen ergibt sich, daß beim Aufheizen noch unterhalb des Schmelzpunktes die exotherme Polymerisation mit hoher Geschwindigkeit abläuft. Der Vorgang ist innerhalb von etwa 2 Minuten beendet; heizt man eine Probe zum zweiten Mal auf, so findet keine Reaktion mehr statt. Ein Teil der Reaktionswärme wird offensichtlich zum Aufschmelzen der Substanz

---

+) Herrn Prof. Dr.G.Wegner, Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz, danke ich für die Unterstützung dieser Messungen.

verwendet, da normalerweise die Polymerisationswärme von Vinylmonomeren 15 - 25 Kcal/Mol beträgt.

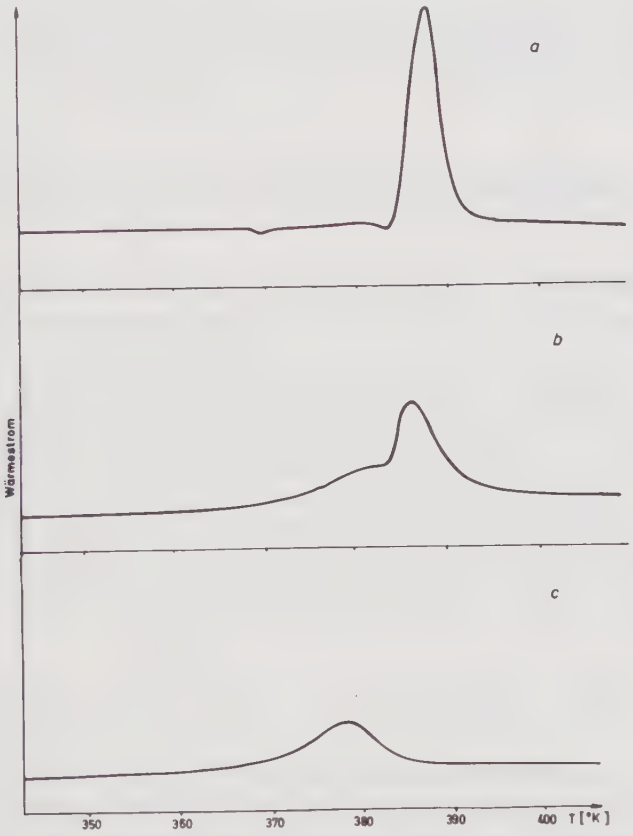


Abb. 19: DSC-Messungen zur thermischen Polymerisation von 4-Vinyl-pyridinium-perchlorat (Vorbehandlung, Enthalpie und Temperatur der maximalen Wärmetönung).
a) ohne Vorbehandlung; ΔH=-7.0 Kcal/Mol; T=115°C.
b) 1 h/100°C; ΔH=-5.5 Kcal/Mol; T=113°C.
c) 16 h/100°C; ΔH=-3.9 Kcal/Mol; T=105°C.
Aufheizrate = 16°C/Min.

Durch das Tempern der Proben verbreitert sich die Form des Diagramms und die Temperatur der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit sinkt ab. Aus der bei Temperung abnehmenden Reaktions-

wärme kann man schließen, daß bei dieser Vorbehandlung bereits ein Teil des Monomeren polymerisiert.

Eingehendere Untersuchungen über die thermische Polymerisation von 4-Vinyl-pyridiniumsalzen werden zur Zeit von D. Thunig durchgeführt [35].

2.3. Synthese und Charakterisierung von Vinyl-pyridinium-Verbindungen.

Wie bereits gezeigt werden konnte [9], lassen sich aus den IR- und NMR-spektroskopischen Daten von Vinyl-pyridinium-Verbindungen Schlüsse auf das Polymerisationsverhalten der jeweiligen Substanz ziehen. So entsprechen z.B. die NMR-Daten (vgl. Tab.12) der 3-Vinyl-pyridiniumsalze dem Ergebnis, daß diese Salze in geringerem Maße als die entsprechenden 4-VP-Salze zur spontanen Polymerisation neigen. Im folgenden Teil der Arbeit sollen daher die spektroskopischen Daten von Vinylpyridinen und ihren Derivaten vergleichend diskutiert und teilweise mit ihrem Polymerisationsverhalten korreliert werden.

2.3.1. Vinyl-pyridine

Von den drei stellungsisomeren Vinyl-pyridinen haben vor allem 2- und 4-Vinyl-pyridin als leicht darstellbare Monomere eine gewisse Bedeutung erlangt und sind daher auch käuflich. Die Synthese erfolgt durch Kondensation des entsprechenden Picolins mit Formaldehyd und nachfolgender Wasserabspaltung.

3-Vinyl-pyridin (VII) ist auf diesem Weg nicht erhältlich, da 3-Picolin nicht mit Formaldehyd kondensierbar ist. Das Monomere wurde bisher von drei Arbeitsgruppen [10,36,37] dargestellt. Das Verfahren von Frank et al. [37], das die höchste Ausbeute liefert (37%), wendet die Gasphasen-Dehydratisierung von 3-(α-Hydroxyäthyl-)pyridin (XXV) an.

Da diese Synthese langwierig (XXV ist nicht käuflich) und die Ausbeute gering ist, wurde versucht, VII durch Carbonylolefinierung nach Wittig [38] darzustellen. Bei der Umsetzung von Pyridin-aldehyd-(3) (XXVI) mit Triphenylphosphinmethylen in absolutem Äther wurde das gewünschte Monomere in 47% Ausbeute erhalten (14).

XXVI VII

Siedepunkt und Brechungsindex des Monomeren stimmen mit den Literaturwerten überein. Sein Massenspektrum gibt Abb. 20 wieder. (Auf IR- und NMR-Spektren wird in den Abschnitten 2.4.1. und 2.4.2 eingegangen werden).

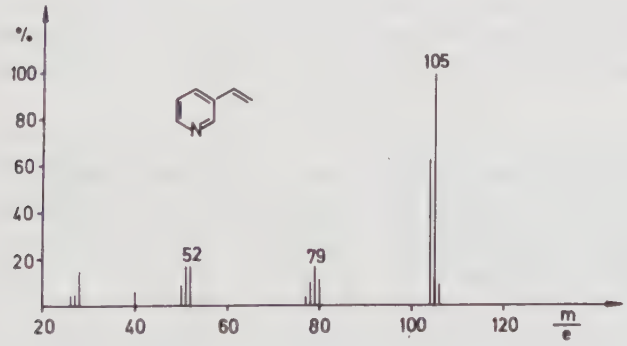
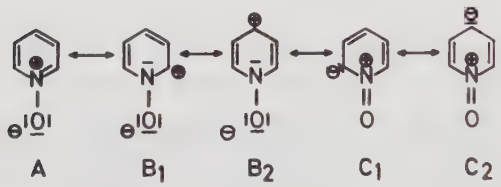


Abb. 20: Massenspektrum von 3-Vinyl-pyridin (M = 105).

Der Molekularpeak von 105 (100%) ist mit der Summenformel eines Vinyl-pyridins (C_7H_7N) in Einklang. Der weitere Abbau geschieht nach folgendem Schema:

2.3.2. Vinyl-pyridin-N-oxide.

Eine interessante Zwischenstellung zwischen Pyridin-Base und ihrem Salz sollte das entsprechende N-Oxid einnehmen. Von Pyridin-N-oxiden ist bekannt[39], daß der Sauerstoff nicht nur elektronenziehend wirkt (Grenzstrukturen A, B_1, B_2) sondern über eine π-Rückbindung Elektronen an den aromatischen Ring zurückgibt (Grenzstrukturen C_1, C_2).



(16)

Diese Mesomerieformeln veranschaulichen die große Stabilität der Pyridin-N-oxide und ihre sowohl elektrophile (C_1, C_2) als auch nucleophile Substituierbarkeit in 2- und 4-Stellung. Es war daher von Interesse, den Einfluß dieser Gruppierung auf die Elektronendichte der Vinylgruppen zu untersuchen[+].

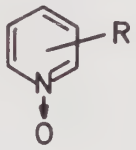
Von den drei isomeren Vinyl-pyridin-N-oxiden war bisher lediglich das 2-Vinyl-pyridin-N-oxid (XXVII) bekannt, das Boekelheide et al.[42] gleichzeitig mit Tamikado et al.[43] durch säurekatalysierte Dehydratisierung von 2-(ß-Hydroxyäthyl-)pyridin-N-oxid darstellten.

Es wurde versucht, dieses Syntheseprinzip auf die Darstellung der beiden anderen Isomeren (3-VP-N-oxid, XXVIII; 4-VP-N-oxid (XXIX) zu übertragen. Als Ausgangsverbindungen boten sich 3-(α-Hydroxyäthyl-)pyridin (XXV) und 4-(ß-Hydroxyäthyl-)pyridin (XXX) an. Letzteres ist käuflich, und XXV läßt sich leicht aus Pyridin-aldehyd-(3) und Methylmagnesiumjodid darstellen.(Die Substanz ist bereits auf anderem Wege erhalten worden[10,36,37]).

[+] Poly-vinyl-pyridin-N-oxide, dargestellt durch Oxidation von Poly-vinyl-pyridinen, haben auch große Bedeutung in der Medizin bei der Behandlung von Silikose-Krankheiten erlangt 40, 41).

Durch Oxidation in Eisessig/Wasserstoffperoxid waren die entsprechenden N-Oxide der Alkohole zugänglich. Es sind farblose, sehr hygroskopische Feststoffe, deren Eigenschaften in Tab. 9 zusammengefaßt sind.

Tab. 9: Ausbeuten und Eigenschaften der Hydroxyäthyl-pyridin-N-oxide



Nr.	R	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]
XXXI	3- $CH(OH)-CH_3$	71	105-106
XXXII	4- CH_2-CH_2-OH	29	119-120

Die Verbindungen sind löslich in Wasser, Alkoholen, Chloroform und Tetrahydrofuran; sie sind schwerlöslich in Äther, Benzol, Essigsäure-äthylester und Petroläther.

Die säurekatalysierte Dehydratisierung erwies sich jedoch als nicht brauchbar für die Darstellung größerer Mengen an Monomeren. Während man im Falle von XXXI überhaupt kein 3-Vinyl-pyridin-N-oxid (XXVIII) erhielt (beim Erhitzen von XXXI mit Kalium-hydrogensulfat im Vakuum ging lediglich Ausgangsmaterial über), ist die Ausbeute an 4-Vinyl-pyridin-N-oxid äußerst gering. Die Substanz konnte jedoch NMR-spektroskopisch nachgewiesen und charakterisiert werden (Abb. 21).

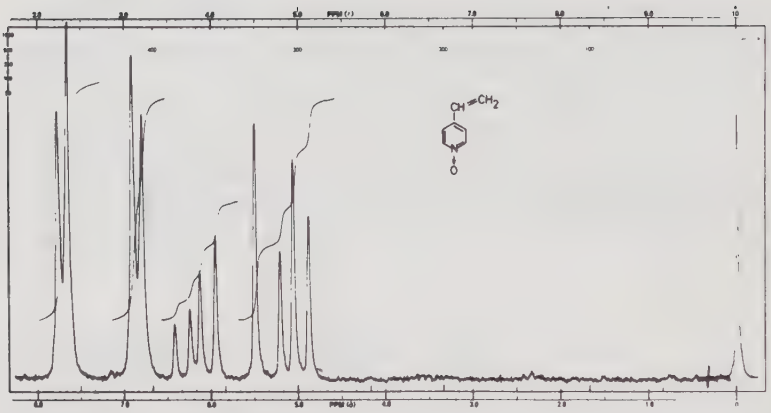
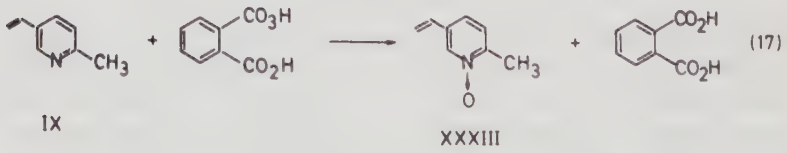


Abb. 21: NMR-Spektrum von 4-Vinyl-pyridin-N-oxid (XXIX); sweep offset: 30 Hz.

Das bisher unbekannte 3-VP-N-oxid-System wurde aus 2-Methyl-5-vinyl-pyridin (IX) durch direkte Oxidation mit Monoperphthalsäure dargestellt (17).



IX XXXIII (17)

Auf diese Weise erhält man das Monomere in 54% Ausbeute, ohne daß die Vinylgruppe zum Epoxid oxidiert wird. Die Reaktion wurde bisher nicht auf 2- und 4-Vinyl-pyridin übertragen.

Ein Beweis für die angegebene Struktur ist vor allem das NMR-Spektrum, welches in Abb. 22 gezeigt wird.

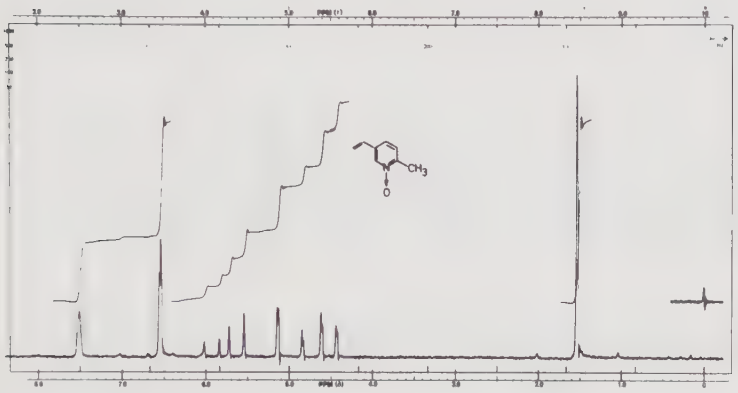


Abb. 22: NMR-Spektrum von 2-Methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid (XXXIII); sweep offset: 60 Hz.

Es lassen sich das Signal bei 2.54 ppm der Methylgruppe, die Multipletts zwischen 5.3 und 7.1 ppm der Vinylgruppe und die Signale bei 7.5 und 8.5 ppm den Ringprotonen zuordnen.

Auch das Massenspektrum stimmt mit der Struktur überein (Abb. 23).

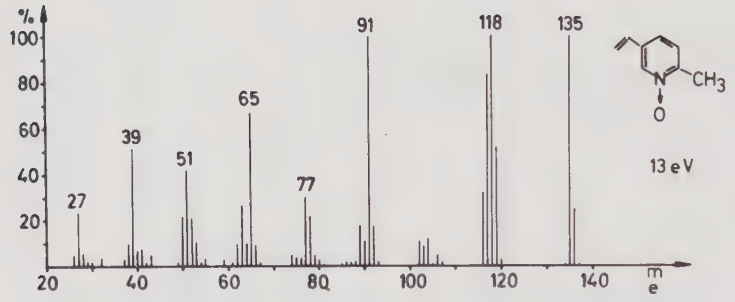


Abb. 23: Massenspektrum von 2-Methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid (XXXIII; M = 135).

Der Abbau des Monomeren erfolgt im Massenspektrometer gemäß Abb. 24.

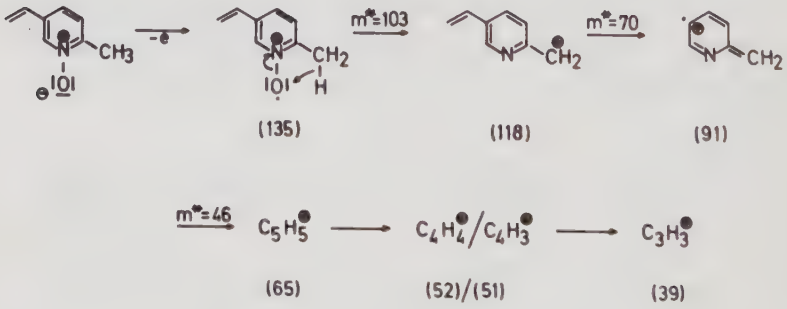


Abb. 24: Zerfallsschema von 2-Methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid (XXXIII) im Massenspektrometer.

Das Molekülion (Mz 135) geht durch Verlust eines Hydroxyl-Radikals in das 2-Methylen-5-vinyl-pyridin-Kation (Mz 118)

über, wie durch metastabilen Zerfall bei 103 bewiesen wird. Auch ist die Reaktion an anderen 2-Alkyl-pyridin-N-oxiden bereits nachgewiesen worden [44]. (Befindet sich der Alkyl-Substituent nicht in 2- oder 6-Stellung, erfolgt Abspaltung von Sauerstoff [45]. Der darauffolgende Abbau, der durch metastabile Peaks bei den Massenzahlen 70 und 46 teilweise gestützt wird, führt zu Bruchstücken mit den Massenzahlen 91, 65, 52, 51, 39 und 27.

Die Substanz hat folgende Eigenschaften: Schmp. 55-56°C; $Kp_{0.01}$ 98-99°C; löslich in Wasser, Alkoholen, Aceton, Chloroform, Essigsäure-äthylester, Benzol; schwerlöslich in Petroläther. Sie ist wie alle Pyridin-N-oxide sehr hygroskopisch.

2.3.3. Radikalische Polymerisation von 3-Vinyl-pyridin und 2-Methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid.

Beide Monomere wurden mit 0.5 Molprozent Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) bei 60°C in Substanz (VII) oder in Äthanol (XXXIII) polymerisiert. In Tab. 10 sind Ausbeuten und Eigenschaften der Polymeren zusammengefaßt.

Tab. 10: Umsätze und Eigenschaften von Poly-3-vinyl-pyridin und Poly-2-methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid.

Verbindung	Polym.zeit [h]	Ums. [%]	$[\eta]$ [dl/g]	$T_{Erw.}$ [°C]
Poly-3-VP	70	92	23	~145
Poly-MVP-N-oxid	60	86	~4	>230

Beim Erhitzen bauen die Polymeren analog Polystyrol weitgehend zu den Monomeren sowie zu den entsprechenden 3-Isopropenyl-pyridin-Verbindungen ab, wie massenspektroskopisch gezeigt wurde.

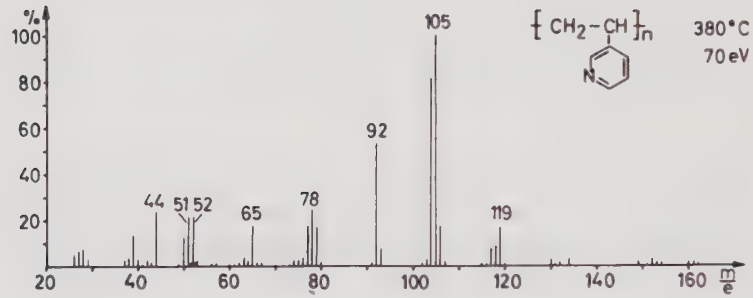


Abb. 25: Massenspektrum von Poly-3-vinyl-pyridin.

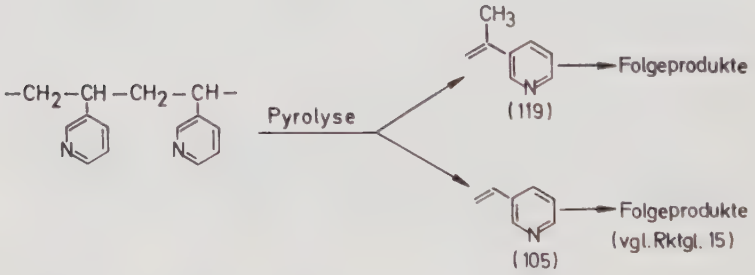


Abb. 26: Zerfallsschema von Poly-3-vinyl-pyridin im Massenspektrometer.

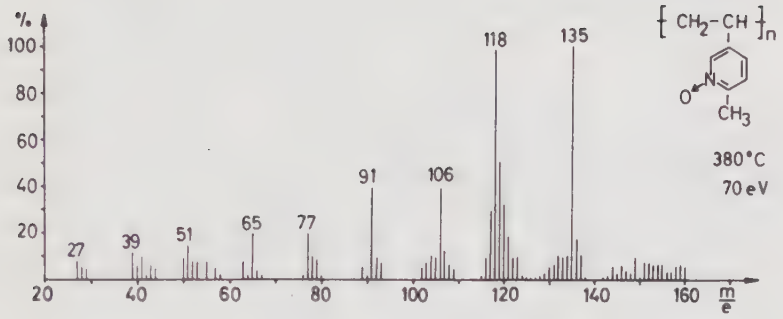


Abb. 27: Massenspektrum von Poly-2-methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid.

Der Zerfall der niedermolekularen Bruchstücke erfolgt gemäß Abb. 24.

2.4. Spektroskopische Untersuchungen

2.4.1. Diskussion der Infrarotspektren.

Die neuen Monomeren wurden zur Charakterisierung und zur Ermittlung von Substituenteneinflüssen auf C=C-Valenz- und $-CH=CH_2$-Deformationsschwingungen IR-spektroskopisch untersucht. Da die C=C-Valenzschwingung von C-Vinyl-Verbindungen gewöhnlich von geringer Intensität ist und sie sich außerdem im Bereich der C=C- und C=N-Valenzschwingungen des Pyridinrings befindet, war die Zuordnung recht schwierig. Sie wurde durch qualitativen Vergleich mit gesättigten, analog gebauten Verbindungen sowie den Polymeren getroffen. Zwei Beispiele mögen dies demonstrieren.

Abb. 28 zeigt den Vergleich der IR-Spektren von 4-Vinyl-pyridin (VI) und 4-Äthyl-pyridin (XI).

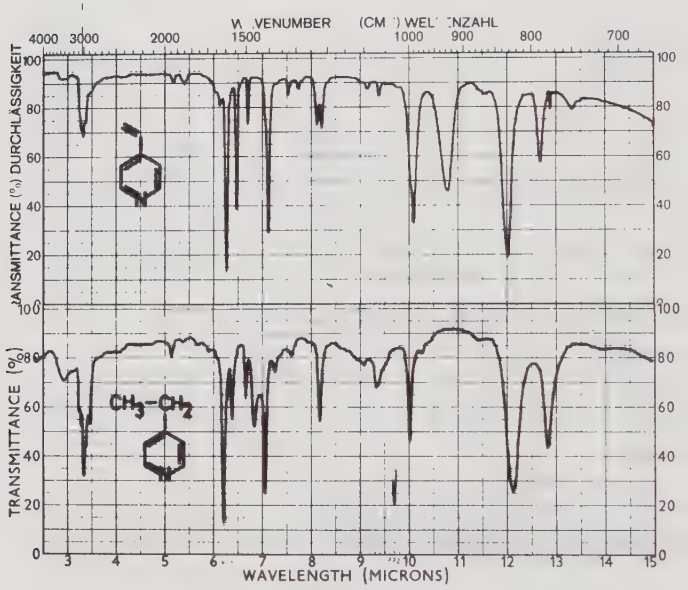


Abb. 28: Vergleich der Infrarotspektren von 4-Vinyl-pyridin (VI) und 4-Äthyl-pyridin (XI).

Sowohl die schwache Bande bei 1634 cm^{-1} (6.12 μ) als auch die beiden intensiven Banden bei 992 und 927 cm^{-1} (10.10 und 10.80 μ) treten in dem Spektrum des 4-Äthyl-pyridins nicht auf; sie lassen sich daher der Vinylgruppe zuordnen, was auch mit ihrer Lage übereinstimmt, da konjugierte Vinylgruppen Banden in der Nähe von 1625 cm^{-1} (Valenzschwingung), 990- und 910 cm^{-1} (Deformationsschwingungen) besitzen [46].

Das zweite Beispiel zeigt den Vergleich eines Monomeren mit seinem Polymeren.

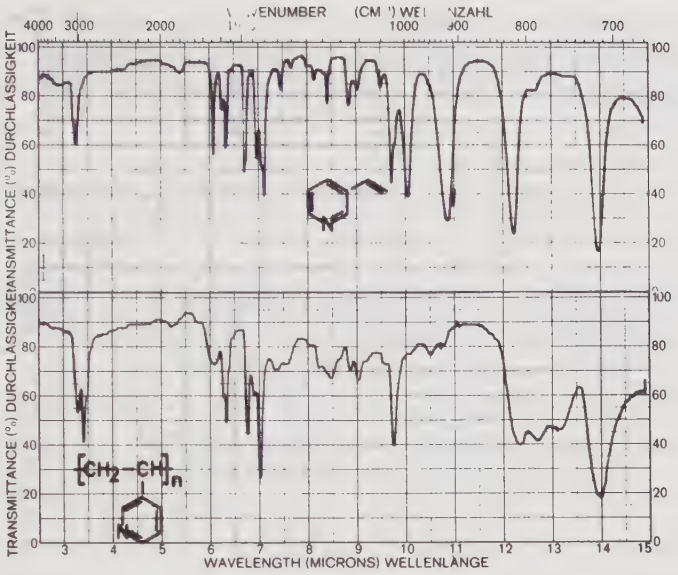


Abb. 29: Vergleich der Infrarotspektren von 3-Vinyl-pyridin (VII) und Poly-3-vinyl-pyridin.

Beim Übergang Monomeres-Polymeres verschwinden die drei Banden bei 1634-, 992- und 914 cm^{-1} (6.12-, 10.08-, 10.96 μ). Auch sind sie daher wahrscheinlich der Vinylgruppe zuzuordnen.

In der folgenden Tabelle sind die Wellenzahlen der Valenzschwingungen und out-of-plane-Deformationsschwingungen der neuen Monomeren sowie einiger Vergleichssubstanzen zusammengefaßt.

Tab. 11: IR-spektroskopische Charakterisierung der Monomeren.

Nr.	Verbindung	$\tilde{\nu}_{Val.}$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_{Def.}$ [cm^{-1}]		Aufnahmetechnik
	Styrol	1634(m)	992(s)	909(s)	Film
VIII	2-VP[a]	1634(w)	988(m)	935(m)	Film
XXVII	2-VP-N-oxid[b]	1621(w)	996(m)	938(m)	Nujol
	2-VP·HX[a]	1605[d]		963(m)	KBr-Preßling
VII	3-VP	1634(m)	992(m)	914(s)	Film
IX	MVP	1634(m)	992(s)	914(s)	Film
XXXIII	MVP-N-Oxid	1626(w)	985(m)	925(s)	in $CHCl_3$
	MVP·HX	1621[c](m)	992(m)	951(s)	KBr-Preßling
VI	4-VP	1634(w)	992(s)	927(s)	Film
I	4-VP·HX	1597[d]	992(m)	956(m)	KBr-Preßling

a) Nach Lit. Zit. 47

b) Nach Lit. Zit. 43

c) Die Bande des H-Salzes befindet sich in der C=N-Schwingung; es wurde auf ein Alkyl-Salz zurückgegriffen [9].

d) Die Zuordnung dieser Banden ist unsicher, da sie von Valenzschwingungen des Rings überlagert werden.

Aus Tab. 11 geht hervor, daß die Frequenzen der Valenzschwingungen der Vinyl-pyridine der des Styrols entsprechen. Beim Übergang zu den Vinyl-pyridinium-Verbindungen ist jedoch generell eine Abnahme der Schwingungsfrequenzen zu beobachten. Dies läßt sich durch die verstärkte Elektronenacceptoreigenschaft des aromatischen Rings erklären, wodurch die Kraft-

konstante der C=C-Doppelbindung abnimmt. Während jedoch die Verschiebungen im Falle des 2-VP und 4-VP-Systems recht beträchtlich sind (29 bzw. 37 cm^{-1} beim Übergang Base-Salz), ist diese bei dem 3-VP-System ungleich geringer (13 cm^{-1} beim MVP-System). Dies macht den Einfluß des zur Vinylgruppe in Konjugation stehenden Stickstoffatoms bei 2- und 4-VP deutlich. Im Falle der 3-Vinyl-pyridinium-Verbindungen ist die Polarisierung der Doppelbindung sehr viel geringer als bei den beiden Isomeren. Hieraus erklärt sich die Beständigkeit der 3-VP-Salze gegenüber Nucleophilen, wobei jedoch auch die schlechte Delokalisierung der negativen Ladung in diesem Falle eine große Rolle spielt. Die N-Oxide nehmen eine Zwischenstellung zwischen freier Base und Salz ein, was die π-Rückbindung des Sauerstoffs demonstriert.

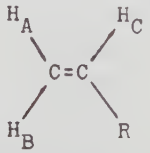
Die Änderungen der out-of-plane-Deformationsschwingung entsprechen weitgehend diesem Bild. Es ist bekannt, daß die Bande bei 990 cm^{-1} innerhalb einer Verbindungsklasse von C-Vinyl-Verbindungen weitgehend substituentenunabhängig ist, wohingegen die Bande bei 910 cm^{-1} durch elektronenziehende Substituenten nach höheren Wellenzahlen verschoben wird [46]. Beides ist, wie Spalte 4 der Tab. 11 zeigt, der Fall. Darüber hinaus kann man jedoch auch noch zwischen den einzelnen Vinylpyridinen differenzieren, was auf Grund der Valenzschwingung nicht möglich war. Es zeigt sich, daß die Polarität in folgender Reihenfolge zunimmt: Styrol < 3-VP, MVP < MVP-N-Oxid < 4-VP < 2-VP < 2-VP-N-oxid < MVP·HX < 4-VP·HX < 2-VP·HX. (Differenzen von 1 - 5 cm^{-1} sind nicht diskutierbar, da sie auch auf unterschiedlichen Aufnahmetechniken beruhen können). Diese Anordnung stimmt z.B. mit der Beobachtung überein, daß die ersten drei Verbindungen unter normalen Bedingungen Amine nicht addieren, wohingegen die Anlagerung auch von schwachen Basen an die 2- und 4-VP-Salze bereits unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) erfolgt. Die größere Polarität des 2-VP (VIII) gegenüber dem 4-VP (VI) ist wahrscheinlich auf den -I-Effekt des benachbarten Stickstoffatoms zurückzuführen, denn die -M-Effekte sollten für beide Monomere etwa gleich groß sein. Entsprechendes gilt für die Salze. Die N-Oxide

nehmen auch hier eine Mittelstellung zwischen Base und entsprechendem Salz ein. Leider fehlen in dieser Untersuchung die Werte des 4-Vinyl-pyridin-N-oxids (XXIX). Sie würden Aufschluß darüber geben, wie groß die Bedeutung der $\overline{\pi}$ -Rückbindung ist. Die Banden des 2-VP-N-oxids (XXVII) und des MVP-N-oxids (XXXIII) erlauben hierzu keine Aussage, da im ersten Fall der induktive Effekt ebenfalls eine Rolle spielen kann und im zweiten Fall die Vinylgruppe nur in schwacher Konjugation mit der N-Oxid-Gruppierung steht.

2.4.2. Diskussion der NMR-Spektren.

Die Möglichkeit, mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz relative Elektronendichten zu bestimmen, hat beim Studium mesomerer und induktiver Substituenteneffekte erhebliche Bedeutung erlangt. Die ersten systematischen Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die NMR-Daten von Vinylgruppen stammen von Brügel [48] und Castellano [49]. Sie konnten zeigen, daß sich für eine Reihe von Monomerklassen die chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen entsprechend der Polarität der Doppelbindungen unterscheiden.

Die Vinylgruppe stellt ein kopplungsfähiges System von drei chemisch nicht äquivalenten Protonen dar.



Eine Analyse der oft zum ABC-Typ gehörenden linienreichen Spektren wird bei vielen substituierten Äthylenen durch Überlappung der Signale erschwert. Die vorliegenden Spektren der

Vinyl-pyridine und -pyridinium-Verbindungen entsprechen jedoch dem ABX-Typ, bei dem sich die chemische Verschiebung eines Protons (H_C) als nur schwach substituentenabhängiges Quartett bei 5 bis 7.5 ppm (δ) erweist. Die geminalen Protonen (H_A und H_B) erscheinen jeweils als Quartett oder, falls die Kopplung J_{AB} unter der Auflösungsgrenze des Gerätes liegt, als Dublett zwischen 5.2 und 6.7 ppm (vgl. Abb. 21 und 22). In Tab. 12 sind die NMR-Daten der neuen Monomeren und einiger Vergleichsverbindungen zusammengefaßt.

Als charakteristische Größe für die Polarität der Vinylgruppe hat sich die Differenz der chemischen Verschiebung $\delta_B - \delta_C$ erwiesen. Da jedoch die Substituenten R nicht nur die chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen, sondern darüber hinaus in geringem Maße auch die Größe der Kopplungskonstanten beeinflussen, wurden beide Variablen von Brügel [48] in dem empirisch ermittelten α-Wert[+] zusammengefaßt.

Castellano[49] konnte zeigen, daß die Summe der Kopplungskonstanten der Vinylprotonen für zahlreiche ungesättigte Systeme lediglich von der Elektronegativität der Atome in α-Stellung zur Vinylgruppe abhängt, daß also die Summe der Kopplungskonstanten innerhalb einer Monomerklasse weitgehend konstant ist.

Diese Werte sind für die Vinyl-pyridinium-Verbindungen in Tab. 13 zusammengefaßt.

+) $\alpha = \frac{J_{BC}}{\nu_B - \nu_C}$: negativierte Doppelbindungen werden durch niedrige-, positivierte Doppelbindungen durch hohe α-Werte charakterisiert.

Tab. 12: Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten der Vinylprotonen der untersuchten Monomeren sowie von Styrol.

Nr	Verbindung	δ_{H_A} [ppm]	δ_{H_B} [ppm]	δ_{H_C} [ppm]	J_{AB} [Hz]	J_{AC} [Hz]	J_{BC} [Hz]	Lösungsmittel
	Styrol[50]	5.20	5.72	6.72	1.0	11.1	17.9	$CDCl_3$
VIII	2-VP[47]	5.50	6.32	6.86	2.3	10.3	17.6	DMSO-d_6
XXVII	2-VP-N-oxid	5.64	6.14	7.43	1.3	11.4	17.9	$CDCl_3$
	2-VP·HX[47]	6.18	6.65	7.15	1.1	10.4	17.7	DMSO-d_6
VII	3-VP	5.36	5.81	6.77	1.3	10.9	17.9	$CDCl_3$
	3-VP·HX+)	5.97	6.38	7.18		10.8	17.8	$_{DCL}$ 1m in D_2O
IX	MVP	5.23	5.66	6.61		10.7	17.8	$CDCl_3$
		5.36	5.87	6.81	1.4	10.9	17.8	DMSO-d_6
XXXIII	MVP-N-oxid	5.43	5.83	6.63	1.0	10.7	17.7	$CDCl_3$
		5.51	5.97	6.77	1.2	10.8	17.9	CD_3OD
	MVP HX	5.68	6.23	6.95	0.9	10.8	17.8	DMSO-d_6
	MVP-N-oxid·HX+)	5.86	6.28	7.02		11.0	18.0	10 m DCl in D_2O
VI	4-VP	5.43	5.92	6.70	1.2	10.7	17.9	CCl_4
		5.55	6.11	6.83	1.3	10.8	17.8	DMSO-d_6
XXIX	4-VP-N-oxid	5.47	5.85	6.68		10.7	17.5	$CDCl_3$
I	4-VP·HX	6.00	6.54	7.12	1.3	10.0	17.5	DMSO-d_6

+) Diese Salze wurden nicht isoliert, sondern durch Lösen der entsprechenden Base in Säure dargestellt.

Tab. 13: Differenz der chemischen Verschiebungen $\delta_B - \delta_C$ α-Wert und Summe der Kopplungskonstanten $\sum J$ der untersuchten Verbindungen (nach Tab. 12).

Nr.	Verbindung	$\delta_B - \delta_C$ [Hz]	α	$\sum J$ [Hz]	Lösungsmittel
	Styrol	60.0	0.30	30.0	$CDCl_3$
VIII	2-VP	32.4	0.54	30.2	DMSO-d_6
XXVII	2-VP-N-oxid	77.4	0.23	30.6	$CDCl_3$
	2-VP·HX	30.0	0.59	29.2	DMSO-d_6
VII	3-VP	57.6	0.31	30.1	$CDCl_3$
	3-VP·HX	48.0	0.37	28.6+)	1 m DCl in D_2O
		57.0	0.31	28.5+)	$CDCl_3$
IX	MVP	56.4	0.32	30.1	DMSO-d_6
		48.0	0.37	29.4	$CDCl_3$
XXXIII	MVP-N-oxid	47.9	0.37	29.9	CD_3OD
	MVP·HX	43.2	0.41	29.7	DMSO-d_6
	MVP-N-oxid·HX	44.4	0.40	29.0+)	10 m DCl in D_2O
		47.1	0.38	29.8	CCl_4
VI	4-VP	43.2	0.41	29.9	DMSO-d_6
XXIX	4-VP-N-oxid	49.8	0.35	28.2+)	$CDCl_3$
I	4-VP·HX	34.8	0.50	28.8	DMSO-d_6

+) Fehlende Auflösung von J_{AB}

Der Vergleich der α-Werte ergibt, daß die Vinylgruppen der Vinyl-pyridine polarer (elektronenärmer) sind als die des Styrols, was auf den induktiven und mesomeren Einfluß des Stockstoffatoms zurückzuführen ist. Allerdings ist der induktive Effekt in 3- und 4-Stellung nur noch gering. Dies geht aus dem gegenüber Styrol nur geringfügig erhöhten α-Wert des 3-VP (VII) und des MVP (IX) hervor, bei denen der mesomere Effekt sehr klein ist. Das 2-VP (VIII) besitzt durch die kürzere Entfernung zum Stickstoffatom eine stärker

polarisierte Doppelbindung als das 4-VP (VI). Aus der Diskussion des α-Wertes ergibt sich also folgende Reihenfolge betreffs zunehmender Elektronendichte: 2-VP < 4-VP < 3-VP = MVP < Styrol. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit Molecular-Orbital-Berechnungen der π-Elektronendichte an den einzelnen Kohlenstoffatomen des Pyridinrings, die in ß-Stellung am größten und in α-Stellung am niedrigsten ist[51].

Der elektronenziehende Einfluß des Stickstoffs verstärkt sich beim Übergang zu den Salzen, behält aber dieselbe Reihenfolge bei. So hat das 2-Vinyl-pyridinium-perchlorat mit 0.59 den höchsten α-Wert aller untersuchten Substanzen. Dahingegen erreicht das 3-VP und MVP-System durch Protonierung nur den Wert des 4-VP, also der freien Base.

Die Diskussion der N-oxide gestaltet sich schwieriger und steht teilweise nicht in Übereinstimmung mit den infrarotspektroskopisch erhaltenen Ergebnissen (s. vorigen Abschnitt). Das 2-Methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid (XXXIII) besitzt einen α-Wert von 0.37 und liegt somit zwischen Base (0.31) und Salz (0.40). Dies erscheint plausibel, da die Elektronenaffinität des Stickstoffs gegenüber der Pyridinbase sicher erhöht ist, jedoch durch π-Rückbindungen des Sauerstoffs zum aromatischen Ring kleiner ist als im Falle des Salzes. Ein überraschendes Bild bieten jedoch die 2- und 4-Vinyl-pyridin-N-oxide. Ihre α-Werte liegen deutlich unter denen der entsprechenden Vinyl-pyridine. Das entspricht theoretisch einem großen Einfluß der π-Rückbindung auf die Elektronenverteilung, so daß im Grundzustand der Moleküle die Formeln 16 C_1,C_2 eine größere Bedeutung haben als die Formeln 16 A, B_1, B_2. Schwierig ist mit dieser einfachen Vorstellung aber zu erklären, warum 2-VP-N-oxid (XXVII) eine elektronenreichere Vinylgruppe besitzt als 4-VP-N-oxid (XXIX). Nimmt man etwa gleiche mesomere Einflüsse des Stickstoffs auf die 2- und 4-Position des Rings an, sollte man unter Berücksichtigung des -I-Effektes für XXVII eine elektronenärmere Doppelbindung erwarten. Es sei jedoch darauf verwiesen, daß

quantenchemische Berechnungen des Pyridin-N-oxid-Moleküls ebenfalls zu dem Schluß führen, daß die π-Elektronendichte in 2-Stellung größer ist als in 4-Stellung.[51)]

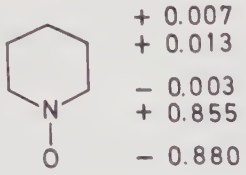


Abb. 30: π-Elektronenüberschußladung des Pyridin-N-oxids (nach Lit. Zit. 51).

In stark saurem Medium bilden auch die Pyridin-N-oxide Salze, deren α-Werte denen der Pyridiniumsalze entsprechen (vgl. MVP-N-oxid·HX, Tab. 13)

Auf Untersuchungen der Änderung des paramagnetischen Ringstroms und der paramagnetischen Wirkung freier Elektronenpaare, die neben der Verschiebung der Elektronendichte für die Lage der Signale ebenfalls eine große Rolle spielen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden, so daß das entwickelte Bild ein recht grobes bleibt. Für die Polarisierung der Vinylgruppen ergibt sich auf Grund der NMR-Messungen folgende Reihenfolge abnehmender Elektronendichte: 2-VP-N-oxid > Styrol > 3-VP, MVP > 4-VP-N-oxid > MVP-N-oxid > 4-VP, MVP·HX, MVP-N-oxid·HX > 4-VP·HX > 2-VP > 2-VP·HX. Bis auf die Positionen des 2-Vinyl-pyridins (VIII) und des 2-Vinyl-pyridin-N-oxids (XXVII) stimmt diese Reihenfolge mit der infrarot-spektroskopisch ermittelten recht gut überein. Im Falle der 2-VP-Verbindungen können jedoch die obengenannten Effekte einen großen Einfluß auf die chemische Verschiebung der Vinylprotonen haben, besonders die paramagnetische Abschirmung durch freie Elektronenpaare, die naturgemäß auf Substituenten in 2-Stellung besonders stark wirkt [52)]. Mit diesen Ausnahmen liefert das Konzept des α-Werts jedoch für

VP-Derivate akzeptable Ergebnisse, die mit den bisher vorliegenden experimentellen Befunden, z.B. der nucleophilen Addition an 2- und 4-VP und der elektrophilen Substitution von Pyridin-N-oxid in 2- und 4-Stellung vereinbar sind.

Aus Spalte 5 von Tab. 13 ist zu entnehmen, daß die Summe der Kopplungskonstanten im allgemeinen 29 - 30.5 Hz beträgt. Sie sinkt jedoch mit zunehmendem α-Wert in geringem Maße ab, was der Vorstellung von Castellano[49] entspricht.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Synthese der Monomeren und ihrer Modellverbindungen.

3.1.1. Reinigung der Ausgangssubstanzen.

Vinyl-pyridine

Die Ausgangssubstanzen 4-Vinyl-pyridin (VI) und 2-Methyl-5-vinyl-pyridin (IX) sind käuflich. Sie wurden im Vakuum über eine 30-cm-Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktionen mit Kp_{12} = 58 - 60°C (VI) und 70 - 73°C (IX) wurden über Kaliumhydroxid getrocknet und nach Zusatz von Inhibitor erneut der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Fraktionen mit Kp_{12} = 59 - 59.5°C (VI) und 70.5 - 71°C (IX) enthielten die Monomeren frei von Verunreinigungen, wie gaschromatographisch gezeigt wurde.

Die farblosen Flüssigkeiten können etwa eine Woche lang unter Licht- und Sauerstoffausschluß im Kühlschrank aufbewahrt werden, ohne daß Verfärbung oder Polymerisation eintritt. Bereits geringe Mengen Sauerstoff rufen aber bei VI Braunfärbung hervor, so daß man auch die Destillation zweckmäßigerweise unter Stickstoff durchführt. Nach etwa einer Woche enthalten die Substanzen in steigendem Maße polymere Anteile. Dies läßt sich durch Zusatz von Radikalinhibitoren, z.B. 1,3-Dinitro-benzol, verhindern, aber auch nicht auf Dauer. Daher wurden für die Synthesen stets frisch destillierte Produkte eingesetzt, ohne daß dies in den einzelnen Arbeitsvorschriften ausdrücklich vermerkt wird.

4-Äthyl-pyridin (XI)

Diese Substanz wurde nach demselben Verfahren destilliert, über Kalimhydroxid getrocknet und redestilliert. Kp_{14} =56.5-57°C.

Die gaschromatographische Prüfung auf Reinheit ergab keine Verunreinigung. Andere Ausgangsverbindungen wurden vor der Verwendung destilliert.

3.1.2. Darstellung von 3-Vinyl-pyridin (VII).

In einem ausgeheizten 2-l-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, KPG-Flügelrührer und Tropftrichter mit Druckausgleich versehen war, wurden unter Stickstoff in 1.3 l absolutem Äther 357 g (1 Mol) feingemahlenes Triphenyl-methyl-phosphonium-bromid sowie 54 g (1 Mol) Natrium-methylat suspendiert und 1/2 h gerührt. Nach Abkühlung im Eisbad wurden im Verlauf einer Stunde 107 g (1 Mol) frisch destillierter Pyridin-aldehyd-(3) unter Rühren zugetropft. Der Ansatz wurde 5 h im Eisbad, sodann 7 h bei Raumtemperatur gerührt und 15 Min. refluxiert. Von dem ausgefallenen Triphenyl-phosphinoxid und Natriumbromid wurde abgesaugt und der Rückstand gründlich mit Äther gewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden in einen 4-l-Schütteltrichter überführt und dreimal mit je 50 ml einer gesättigten, wäßrigen Lösung von Natrium-hydrogensulfat extrahiert, um überschüssigen Aldehyd zu entfernen. Die ätherische Phase wurde mit 2n Salzsäure extrahiert und verworfen; sie enthält restliches Triphenyl-phosphinoxid. Die wäßrige Phase wurde unter Eiskühlung vorsichtig mit Kaliumcarbonat gesättigt und dreimal mit je 100 ml Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat wurde der Äther abgezogen und der Rückstand nach Zusatz von 1 g 1,3-Dinitro-benzol über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne im Vakuum fraktioniert. Das Monomere ist eine farblose, in allen Lösungsmitteln außer Wasser lösliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 49.0 g (47% d.Th.); Kp_{18}: 67-68°C; n_D^{20} = 1.5541

Analyse : C_7H_7N(105.14)

ber.: 79.97% C; 6.71% H; 13.32% N
gef.: 79.85% C; 6.80% H; 13.10% N

3.1.3. Darstellung von 3-(α-Hydroxyäthyl-)pyridin (XXV)

In einem trockenen 1-l-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter versehen war, wurden 24 g (1 Mol) Magnesiumspäne mit 142 g (1 Mol) Methyljodid in 400 ml absolutem Äther zu der entsprechenden Grignard-Verbindung umgesetzt. Unter Rühren und Eiskühlung wurden 107 g (1 Mol) frisch destillierter Pyridin-aldehyd-(3) in 300 ml absolutem Äther langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann für 30 Min. refluxiert. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Abkühlen in eine Mischung aus 200 ml konzentrierter Salzsäure und 1000 g Eis gerührt. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, mit Kaliumcarbonat neutralisiert und der Wasserdampfdestillation unterworfen, um überschüssigen Aldehyd zu entfernen. Nachdem etwa 1 l Wasser übergegangen war, wurde die Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt, von den ausgefallenen Magnesiumsalzen abfiltriert und dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Die Substanz ist eine farblose, hochviskose Flüssigkeit, die in allen Lösungsmitteln löslich ist.

Ausbeute: 76.6 g (58% d.Th.); $K_{0.001}$:85-86°C; n_D^{23} = 1.5312.

Analyse: C_7H_9NO (123.16)

ber.:	68.29% C;	7.37% H;	11.37% N
gef.:	68.61% C;	7.35% H;	12.21% N

3.1.4. Darstellung der Pyridin-N-oxide.

3-(α-Hydroxyäthyl-)pyridin-N-oxid (XXXI)

Zu 240 ml Eisessig und 60 ml 30%iger Wasserstoffperoxidlösung wurden 49.2 g (0.4 Mol) 3-(α-Hydroxyäthyl-)pyridin zu-

getropft. Nach 24 h bei 55°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in 300 ml Chloroform aufgenommen und für 1 h mit 30 g feingepulvertem Kaliumcarbonat gerührt. Nach dem Filtrieren und Waschen des Rückstands wurde das Lösungsmittel abgezogen und der erhaltene Kristallbrei aus 600 ml Essigsäure-äthylester/Chloroform 5 : 1 (V) umkristallisiert und über Phosphor-pentoxid im Vakuum getrocknet. XXXI ist eine farblose, sehr hygroskopische Substanz.

Löslich: Wasser, Chloroform, Alkohole, Aceton.
Schw.löslich: Äther, Essigsäure-äthylester, Benzol, Petroläther.

Ausbeute: 39.2 g (71% d.Th.); Schmp.: 105-106°C.

Analyse: $C_7H_9NO_2$ (139.16)

ber.: 60.42% C; 6.52% H; 10.07% N
gef.: 60.44% C; 6.50% H; 10.23% N

4-(ß-Hydroxyäthyl-)pyridin-N-oxid (XXXII)

200 ml Eisessig, 50 ml 30%ige Wasserstoffperoxidlösung und 61.5 g (0.5 Mol) frisch destilliertes 4-(ß-Hydroxyäthyl-)pyridin wurden 12 h auf 60°C erhitzt. Hierauf wurden 30 ml Wasserstoffperoxidlösung zugefügt und nochmals 12 h auf 60°C erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 200 ml Wasser zugegeben und auch dieses abdestilliert. Der Vorgang wurde wiederholt und der Rückstand in 300 ml Chloroform mit 30 g feingemahlenem Kaliumcarbonat 1 h lang gerührt. Von dem Salz wurde abfiltriert und dieses mit Chloroform gewaschen. Waschwasser und Lösung wurden über geglühtem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen, der Kristallbrei aus Essigsäure-äthylester umkristallisiert und über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet. XXXII ist eine farblose, sehr hygroskopische Substanz.

Löslich: Wasser, Alkohole, Chloroform, Aceton.
Schw.löslich: Äther, Benzol, Essigsäure-äthylester, Petroläther.

Ausbeute: 20.2 g (29% d.Th.); Schmp.: 119-120°C

Analyse: $C_7H_9NO_2$ (139.16)

ber.: 60.42% C; 6.52% H; 10.07% N
gef.: 60.04% C; 6.81% H; 10.47% N

Versuch zur Darstellung von 3-Vinyl-pyridin-N-oxid (XXVIII)

Eine feingemahlene Mischung von 1 g frisch geschmolzenem Kalium-hydrogensulfat, 0.4 g Methylenblau und 15 g (0.11 Mol) 3-(α-Hydroxyäthyl-)pyridin-N-oxid wurden in einer 25-ml-Vakuum-Destillationsapparatur im Ölpumpenvakuum langsam bis auf 200°C erhitzt. Das übergehende, farblose Destillat, das in der Vorlage erstarrte, erwies sich auf Grund von IR- und NMR-Spektren als Ausgangssubstanz.

4-Vinyl-pyridin-N-oxid (XXIX)

Eine feingepulverte Mischung aus 1 g frisch geschmolzenem Kalium-hydrogensulfat, 0.2 g Methylenblau und 7.0 g (0.05 Mol) 4-(ß-Hydroxyäthyl-)pyridin-N-oxid wurden bei 0.5 Torr auf 170 - 200°C erhitzt. Das übergehende, farblose Produkt erstarrte bereits im Luftkühler. Die Ausbeute war sehr gering und die Methode ist nicht zur präparativen Darstellung geeignet. Das NMR-Spektrum (Abb. 21) zeigt jedoch, daß sich die angestrebte Substanz gebildet hat.

2-Methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid (XXXIII)

65 g (0.55 Mol) 2-Methyl-5-vinyl-pyridin in 1 l Methanol wurden in einem 4-l-Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer und Tropftrichter versehen war, im Eisbad abgekühlt. 0.55 Mol Monoper-

phthalsäure in ätherischer Lösung (Darstellung nach Lit. Zit. 53) wurden unter Rühren zugetropft und die Lösung sodann für 24 h in den Eisschrank gestellt. Nach weiteren 24 h bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei Temperaturen unterhalb 30°C abgezogen, der ölige Rückstand in 500 ml Chloroform gelöst und mit 200 g feingepulvertem Kaliumcarbonat 1 h lang gerührt. Das Salz wurde abgesaugt und gründlich mit Chloroform gewaschen. Lösung und Waschwasser wurden vereinigt über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand ließ sich nach Zusatz von 1 g Methylenblau im Ölpumpenvakuum destillieren. Das farblose Destillat erstarrte in der Vorlage und wurde aus Äther umkristallisiert.

Löslich: Wasser, Alkohole, Chloroform, Essigsäure-äthylester, Benzol, Aceton.
Schw.löslich: Petroläther.

Ausbeute: 40.4 g (54% d.Th.); $Kp_{0.01}$: 98-99°C;
Schmp.: 55-56°C

Analyse: C_8H_9NO (135.17)

ber.: 71.09% C; 6.71% H; 10.37% N
gef.: 70.93% C; 6.93% H; 10.42% N

3.1.5. Darstellung der Vinylpyridiniumsalze.

Die Darstellungen der H-Salze ist bereits an anderer Stelle beschrieben worden [9]. Da die Arbeitsvorschrift zur Synthese des 4-Vinyl-pyridinium-perchlorats geringfügig modifiziert wurde, sei sie hier nochmals angeführt.

4-Vinyl-pyridinium-perchlorat (Ia).

15 g (0.1 Mol) 70%ige Perchlorsäure wurden in einem 100-ml-Erlenmeyerkolben auf 0°C abgekühlt. Hierzu wurden unter Rühren 5.25 g (0.05 Mol) 4-Vinyl-pyridin in 15 ml Äthanol getropft. Nach einstündigem Stehen im Eisbad wurde das Salz abgesaugt und aus 60 ml Äthanol/konz. Perchlorsäure 100 : 1 (V) bei maximal 30 - 40°C umkristallisiert. Das Perchlorat wurde zweimal mit eiskaltem Äthanol und Äthanol/Äther 1 : 1 (V) und schließlich mit Äther gewaschen.

Ausbeute: 6.7 g (62% d.Th.); Schmp. ca. 121°C

3.1.6 Darstellung der Modellverbindungen.

1-Methyl-4-äthyl-pyridinium-jodid (XII)

Eine Lösung von 10.72 g (0.1 Mol) 4-Äthyl-pyridin und 14.1 g (0.1 Mol) Methyljodid in 100 ml absolutem Äther wurde für 20 Tage unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur stehengelassen. Der gelb gefärbte Niederschlag wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Substanz wurde aus Aceton und einigen Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure umkristallisiert und über Phorphorpentoxid im Vakuum getrocknet; lichtempfindliche, sehr hygroskopische Kristalle.

Löslich: Wasser, Alkohole, Aceton.
Schw.löslich: Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther.

Ausbeute: 26 g (64% d.Th.); Schmp.: 90°C

Analyse: $C_8H_{12}JN$ (249.09)

ber.:	38.58% C;	4.86% H;	5.62% N
gef.:	38.59% C;	4.80% H;	5.58% N

1-Methyl-d_3-4-äthyl-pyridinium-jodid (XIII)

Die Darstellung erfolgte analog der undeuterierten Verbindung.

Ansatz: 1.072 g (0.01 Mol) 4-Äthyl-pyridin
1.449 g (0.01 Mol) Methyljodid-d_3
10 ml absoluter Äther

Ausbeute: 1.5 g (60% d.Th.); Schmp.: 90°C

Analyse: $C_8H_9D_3JN$ (252.11)

ber.: 38.11% C; 4.90% H; 5.56% N
gef.: 38.15% C; 4.78% H; 5.45% N

3.2. Synthese der Polymeren.

3.2.1. Darstellung der Polyaddukte.

Poly(1,4-pyridiniumdiyl-äthylenbromid) (PA-4-VP·HBr, XVIb)

a) in Wasser

1.9 g (0.01 Mol) 4-Vinyl-pyridinium-bromid wurden in 5 ml Wasser durch Zusatz von 20 mg 4-Vinyl-pyridin bei Raumtemperatur polymerisiert. Nach 12 h wurde das ausgefallene Polymere abgesaugt und zweimal aus heißem Wasser/Methanol umgefällt, wobei dem Lösungsmittel jeweils einige Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure zugesetzt wurden. Die Substanz wurde wie alle weiteren Polymerproben im Vakuum über Phosphorpentoxid bei 60°C getrocknet.

Ausbeute: 1.42 g (75% d.Th.); $[\eta]$= 3.0 dl/g (0.5 m KBr in Wasser, 35°C).

b) in schwerem Wasser:
Zum Einbau von Deuterium in die α-Methylengruppe wurde als Lösungsmittel schweres Wasser verwendet, im übrigen jedoch nach Vorschrift a) verfahren.

c) in N,N-Dimethylformamid:
1.9 g (0.01 Mol) 4-Vinyl-pyridinium-bromid wurden in 15 ml absolutem N,N-Dimethylformamid mit einem Tropfen 4-Vinyl-pyridin bei Raumtemperatur polymerisiert. Nach 12 h wurde das gebildete Polymere wie unter a) aufgearbeitet.

Ausbeute: 1.25 g (66% d.Th.): $T_{Erw.}$: 225-280°C (Zers.).

Analyse: $(C_7H_8BrN)_n$ $(186.01)_n$

ber.: 45.19% C; 4.33% H; 42.95% Br; 7.54% N
gef.: 44.50% C; 4.86% H; 40.27% Br; 7.29% N

Poly(1,4-pyridiniumdiyl-äthylenperchlorat) (PA-4-VP·$HClO_4$, XVIa)

a) in Acetonitril:
20.5 g (0.1 Mol) 4-Vinyl-pyridinium-perchlorat wurden in 50 ml Acetonitril durch Zugabe von 70 mg 4-Vinyl-pyridin bei Raumtemperatur polymerisiert. Nach 12 h wurde das ausgefallene, farblose Polymere abgesaugt und mit Acetonitril und Äther gewaschen.
Ausbeute: quantitativ.

b) in N,N-Dimethylformamid:
5 g (0.025 Mol) 4-Vinyl-pyridinium-perchlorat wurden in 15 ml absolutem N,N-Dimethylformamid durch Zugabe von 50 mg 4-Vinyl-pyridin bei Raumtemperatur polymerisiert. Nach 12 h wurde das ausgefallene Polymere abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Die Ausbeute war quantitativ. Zur wei-

teren Reinigung wurde die Substanz aus Dimethylsulfoxid/Aceton umgefällt und mit Tetrahydrofuran über Kalium extrahiert.

$T_{Erw.}$: 227-230°C (Zers.).

Analyse: $(C_7H_8ClNO_4)_n$ $(205.61)_n$

ber.: 40,89% C; 3.92% H; 17.25% Cl; 6.83% N
gef.: 41.13% C; 4.2% H; 15.17% Cl; 6.45% N

Die Analyse war schwierig durchzuführen, da die Substanz sich beim Aufschluß explosionsartig zersetzte.

3.2.2. Versuche zur Abhängigkeit der Polymerstruktur von der Monomerkonzentration.

4-Vinyl-pyridinium-bromid Ib)

Die berechnete Menge an Monomerem wurde in Meßkolben eingewogen und unter kräftigem Schütteln in Wasser gelöst. Nach 24 h bei 20°C ± 0.5°C wurde die Reaktion durch Ansäuern mit Bromwasserstoffsäure abgebrochen und die Proben aus heißem Wasser/Äthanol umgefällt. Die Ausbeuten und Viskositäten sind in Tab. 14 zusammengefaßt.

Tab. 14: Ausbeuten und Viskositäten von Poly(1,4-pyridiniumdiyl-äthylenbromid (XVIb).

$c_{Mon.}$ [Mol/l]	Ausb. [%]	$[\eta]^{a)}$ [dl/g]
1	14	2.8
2	21	3.8
3	22	2.1
4	25	2.0
5	36	2.1

a) in 0.5 m wäßriger Kaliumbromid-Lösung bei 35°C ± 0.1°C.

Eine nach demselben Verfahren bei einer Monomerkonzentration von 1 Mol/l und einer Reaktionstemperatur von 80°C durchgeführte Polymerisation ergab in 3 h 76% Ausbeute. Die Viskosität der Probe betrug 4.2 dl/g.

4-Vinyl-pyridinium-perchlorat (Ib)

Die berechnete Menge an Monomerem wurde in Meßkolben eingewogen und unter kräftigem Schütteln möglichst rasch in Wasser gelöst. Die Lösungen wurden für mehrere Stunden auf 20°C ± 0.1°C thermostatisiert. Bei Konzentrationen über 1 Mol/l wurden die Lösungen viskos und erstarrten schließlich zu einem Gelee. Unterhalb dieser Konzentrationen fiel ein farbloses Polymeres (Polyaddukt) aus. Die Polymeren wurden in heißer 0.2 m Perchlorsäure gelöst. Beim Abkühlen im Eisbad fielen sie aus, wurden abgesaugt und mit Äthanol gewaschen.

Tab. 15: Ergebnisse der spontanen Polymerisation von 4-Vinyl-pyridinium-perchlorat (Ia) in Wasser.

$c_{Mon.}$ [Mol/l]	Zeit [h]	Ausb. [%]	$[\eta]^{a)}$ [dl/g]	
0.1	70	57	ca. 0.4	b)
0.5	70	66	ca. 0.3	b)
1.0	4.5	45		
2.0	4.5	47		
3.0	4.5	56		
4.0	4.5	69		

a) In DMSO bei 25°C ± 0.1°C

b) Die Substanzen zeigten Polyelektrolyt-Verhalten.

3.2.3. Polymere Modellverbindungen

Poly-4-vinyl-pyridiniumperchlorat (P-4-VP·$HClO_4$, XIVa) und Poly-4-vinyl-pyridiniumbromid (P-4-VP·HBr, XIVb) wurden durch Umsetzung einer methanolischen Lösung von radikalisch dargestelltem Poly-4-vinyl-pyridin mit der entsprechenden Säure, Lösen des Niederschlags in verdünnter, wäßriger Säure und Fällen in Methanol erhalten. Beide Reaktionen waren quantitativ.

3.2.4. Thermische Polymerisation von 4-Vinyl-pyridinium-perchlorat(Ia).

1.32 g (0.0065 Mol) 4-Vinyl-pyridinium-perchlorat wurden langsam auf 120°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 10 h getempert. Die glasige Masse wurde in heißem Wasser gelöst und durch Abkühlen wieder ausgefällt.

Ausbeute: 0.46 g (35% d.Th.).

3.2.5. Radikalische Homopolymerisation.

Poly-3-vinyl-pyridin

2.10 g (0.02 Mol) frisch destilliertes 3-Vinyl-pyridin wurden mit 16.4 mg (0.5 Molprozent) AIBN versetzt und zweimal entgast. Die Polymerisation erfolgte bei 60°C ± 0.1°C 60 h lang. Das farblose Polymere wurde zweimal aus Methanol/Äther umgefällt.

Löslich: Alkohole, Chloroform, Aceton/Wasser 1:1.
Schw.löslich: Wasser, Aceton, Äther, Essigsäure-äthylester, Benzol, Petroläther.
Ausbeute: 1.94 g(92% d.Th.): $T_{Erw.}$: ca.145°C; $[\eta]$=23 dl/g (Äthanol, 25°C).

Analyse: $(C_7H_7N)_n$ $(105.14)_n$

ber.: 79.97% C; 6.71% H; 13.32% N
gef.: 76.35% C; 6.59% H; 12.60% N

Poly-2-methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid

1.35 g (0.01 Mol) frisch umkristallisiertes 2-Methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid wurden mit 8.3 mg (0.5 Molprozent) AIBN in 1 ml absolutem Äthanol gelöst und zweimal entgast. Die Polymerisation erfolgte bei 60°C ± 0.1°C 70 h lang. Das gebildete Polymere wurde zweimal aus Äthanol/Aceton umgefällt. Es ist eine farblose, hygroskopische Substanz.

Löslich: Wasser, Alkohole, Chloroform.
Schw.löslich: Aceton, Essigsäure-äthylester, Äther, Benzol, Petroläther.

Ausbeute: 1.16 g (86% d.Th.); Zersetzung ab 230°C; $[\eta]$ ca. 4 dl/g (Äthanol, 25°C, die Substanz zeigt in Äthanol das Verhalten eines Polyelektrolyten).

Analyse: $(C_8H_9NO)_n$ $(135.17)_n$

ber.: 71.09% C; 6.71% H; 10.37% N
gef.: 70.93% C; 6.93% H; 10.42% N

3.2.6. Alkalischer Abbau der Polymerisate des 4-Vinyl-pyridinium-perchlorats.

Verwendet wurden die Proben der Kinetikversuche (Abschnitt 2.1.3.3.), deren Umsatz unterhalb von 20% lag und für die IR-spektroskopisch die Polymerisatstruktur XIV nachgewiesen worden war. Auch das Produkt der thermischen Polymerisation wurde dem alkalischen Abbau unterworfen. Die Substanzen wurden in heißem Wasser gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 0.1 m Ammoniak versetzt, bis die Fällung beendet war. Das Polymere wurde zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und in Aceton/Wasser 1 : 1 (V) gelöst. Nach Prüfung des p_H-Wertes, der etwa 7 betragen sollte, wurde nochmals in Wasser gefällt, zentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Die Proben wurden getrocknet und zur Ermittlung des Polymerisatanteils analytisch auf ihren Chlorgehalt untersucht.

Die zu großem Teil aus Poly-4-vinyl-pyridin bestehenden Substanzen wurden sodann für 24 h in 0.5 m methanolischer Natronlauge gerührt, wobei sie in Lösung gingen, und in 0.1 m wäßriger Natriumperchloratlösung ausgefällt. Nach nochmaligem Umfällen aus Methanol/Äther wurden sie getrocknet; ihre Viskosität wurde in Äthanol/Wasser 92:8 (W) bei 25°C bestimmt.

Zwei Proben wurden in 1 m Natronlauge (Lösungsmittel Methanol/Wasser 3:2 (V)) 50 h lang refluxiert und dann wie oben aufgearbeitet. Von ihnen wurde sowohl der Chlorgehalt als auch die Viskosität ermittelt.

Tab. 16: Ergebnisse des alkalischen Abbaus der Polymerisate.

Nr.	Behdlg. mit verd. NH_3			Alk. Abbau bei RT.	
	$c_{Mon.}$ [Mol/l]	Ausb.[a] [%]	Cl-Gehalt [%]	Ausb. [%]	$[\eta]$ [dl/g]
1	1.0	37.8	2.70	48	31.4
2	2.0	34	3.64	66	27.4
3	3.0	46	4.13	74	13.6
4	4.0	30	2.29	79	32.4
5	therm.	44	5.36	77	13.9

a) Für die reine Polymerisatstruktur beträgt die theoretische Ausbeute 51%.

Nach dem heißen alkalischen Abbau betrug die Viskosität der Probe Nr. 4 40.2 dl/g, ihr Chlorgehalt 1.03%. Die Viskosität der Probe 5 betrug nach dieser Behandlung 10.5 dl/g, ihr Chlorgehalt 0.62%.

3.3. Spektroskopische Charakterisierung der Monomeren und Polymeren[+].

3.3.1. IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der dargestellten Verbindungen wurden an einem NaCl-Spektrometer 137 von Perkin-Elmer, Überlingen, angefertigt. Zur genauen Ermittlung der Bandenlage wurden außerdem gespreizte Spektren mit dem Spektrophotometer 221 von Perkin-Elmer gemessen. Die Substanzen wurden in Lösung, als Film oder KBr-Preßling aufgenommen. Alle Spektren wurden gegen die Absorptionsbanden des Polystyrols geeicht. Die Werte sind in Tab. 3, Seite 15, und Tab. 11, Seite 64, zusammengefaßt.

[+] Herrn Prof.Dr.H.Böhme und Herrn Prof.Dr.S.Ebel danke ich für die Aufnahme der gespreizten IR-Spektren und der NMR-Spektren im Institut für Pharmazeutische- und Lebensmittelchemie der Universität Marburg.

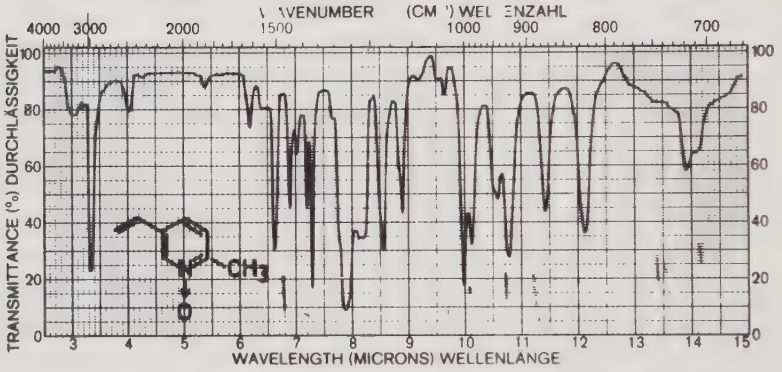


Abb. 30: IR-Spektrum von 2-Methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid (XXXIII) in Chloroform.

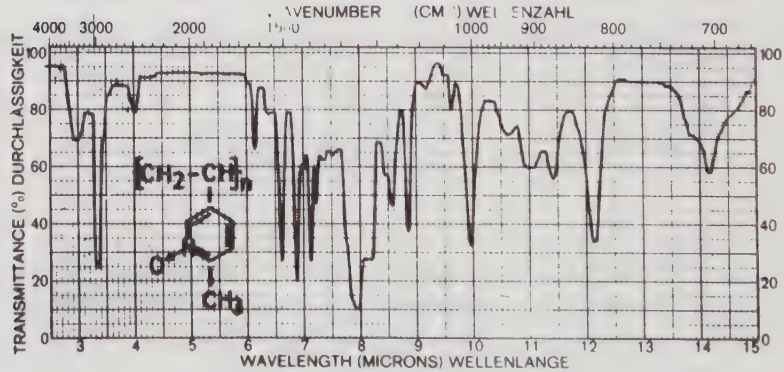


Abb. 31: IR-Spektrum von Poly-2-methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid in Chloroform.

3.3.2. NMR-spektroskopische Untersuchungen.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde ein Analytical NMR-Spektrometer A 60 A von Varian Assoc., Palo Alto, Calif., verwendet. Als deuterierte Lösungsmittel dienten Wasser, Chloroform, Methanol, N,N-Dimethylformamid sowie Dimethylsulfoxid. Innerer Standard war Tetramethylsilan oder bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel Thiersches Salz. Im folgenden werden einige der noch nicht aufgeführten Spektren gezeigt.

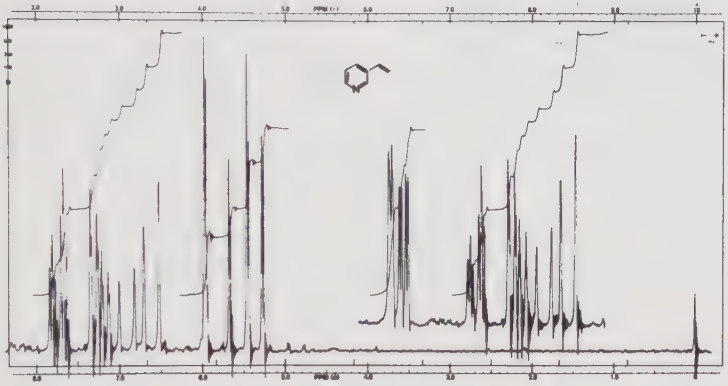


Abb. 32: NMR-Spektrum von 3-Vinyl-pyridin (VII) in $CDCl_3$; sweep offset : 300 Hz.

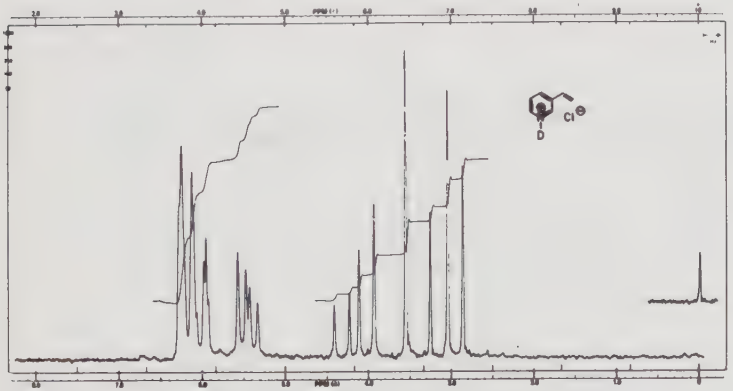


Abb. 33: NMR-Spektrum von 3-Vinyl-pyridiniumchlorid in D_2O; sweep offset : 100 Hz. Die Substanz wurde durch Lösen von VII in 2 n DCl dargestellt.

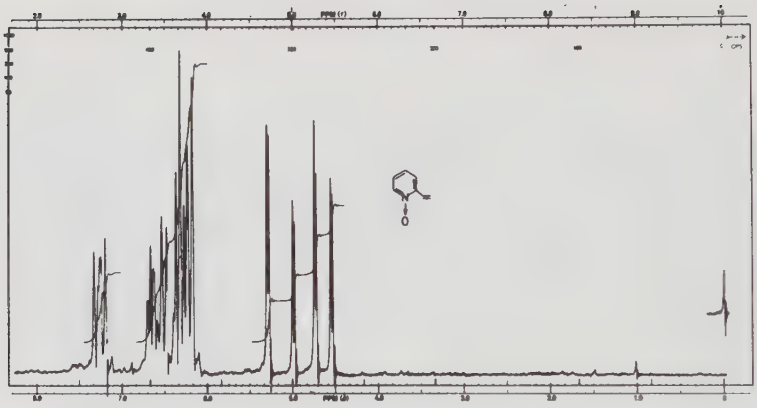


Abb. 34: NMR-Spektrum von 2-Vinyl-pyridin-N-oxid (XXVII) in $CDCl_3$; sweep offset : 60 Hz.

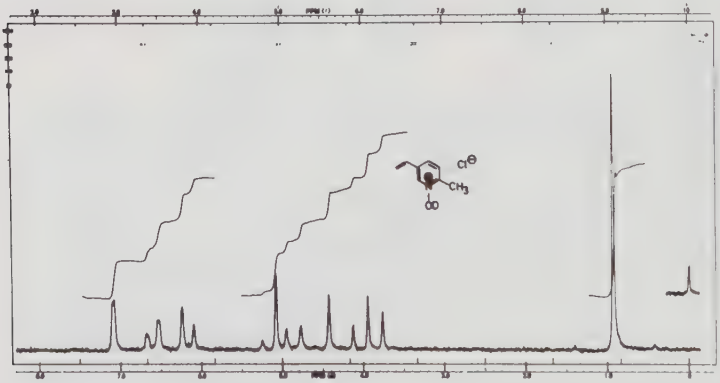


Abb. 35: NMR-Spektrum von 2-Methyl-5-vinyl-pyridin-N-oxid•DCl in D_2O; sweep offset : 120 Hz. Die Substanz wurde durch Lösen von XXXIII in 10 n DCl dargestellt.

In Tab.17 ist die Zuordnung der Ringprotonen der Verbindungen vorgenommen, soweit dies mit einfachen Mitteln möglich war.

Tab. 17: Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten der Protonen der neu dargestellten Verbindungen mit Ausnahme der Vinylprotonen (chemische Verschiebung in ppm (δ) und Kopplungskonstanten in Hz).

Nr	Verbindung	δ_{H_2}	δ_{H_3}	δ_{H_4}	δ_{H_5}	δ_{H_6}	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{2,5}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{5,6}$	LM	Andere Daten
XXVII		7.28 – 7.71				8.27				?	?	?	?	$CDCl_3$	
VII		8.77		7.73	7.23	8.61		2.3	0.9		8.1	1.8	4.8	$CDCl_3$	
		9.27		9.03	8.46	9.18		1.8	?		8.5	1.8	5.7	D_2O	
XXXIII			7.30 7.53-7.55			8.38 8.51				?		?		$CDCl_3$ CD_3OD	CH_3: 2.49 CH_3: 2.54
			8.17	8.60		9.09				8.4		1.3		D_2O	CH_3: 2.93
XXIX		8.04	7.36				7.1		?					$CDCl_3$	
XXV		8.57		7.83	7.25	8.38		2.0	0.9		9.0	2.0	5.0	$CDCl_3$	CH_3: 1.49 CH : 4.96 OH : 6.49 $J_{CH_3,CH}$: 6.5
XXXI		8.25		7.1 — 8.2				?	?		?	?	?	$CDCl_3$	CH_3 : 1.44 CH : 4.88 OH : 6.05 $J_{CH_3,CH}$: 3.6 $J_{CH,OH}$: 4.2
XXXII		8.12	7.29				6.8							$CDCl_3$	$\sim CH_2$: 2.86 CH_2-O-: 3.90 OH : 5.89 J_{CH_2,CH_2}: 6.0
		9.11	8.21				6.9		?					CD_3OD	C-CH_3 : 1.39 CH_2 : 3.11 N-CH_3 : 4.59 J_{CH_2,CH_3}: 7.6

3.3.3. Massenspektren.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Atlas-Ch-4-Spektrometer durchgeführt [+]. Die Pyrolyse der Polymeren erfolgte in der Schleuse, in die die Proben in einem Graphittiegel eingeführt wurden. Die Pyrolysetemperaturen sind auf den Spektren angegeben.

3.4. Physikalisch-chemische Untersuchungen.

3.4.1. Kinetische Messungen.

Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Spontan-Polymerisation von 4-VP•$HClO_4$ von der Konzentration an 4-VP.

Die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit der Spontan-Polymerisation von der Konzentration an 4-Vinyl-pyridin wurde in Acetonitril bei 0°C (Eiswasser) gemessen. Hierzu wurden 40 g 4-Vinyl-pyridinium-perchlorat in etwa 60 ml Acetonitril gelöst. Von wenig ungelöstem Polymeren wurde abfiltriert und der Rückstand sorgfältig mit Acetonitril gewaschen. Lösung und Waschwasser wurden in einem 100-ml-Meßkolben vereinigt und dieser mit Lösungsmittel aufgefüllt. Jeweils 10 ml dieser Lösung wurden in tarierte und temperierte Zentrifugengläser pipettiert. Von einer Lösung von 0.525 g (0.005 Mol) 4-Vinyl-pyridin in 50 ml Acetonitrillösung wurden zwischen 2 und 11 ml zu der Salzlösung gegeben und diese auf ein definiertes Volumen (21 ml) aufgefüllt. Der Abbruch der Reaktion erfolgte nach definierten Zeiten durch Zugabe von 5 ml konzentrierter Perchlorsäure. Das Polymere wurde

[+] Herrn Prof. Dr. C. Dimroth und Herrn Prof.Dr.J.Lorberth danke ich für die Aufnahme der Massenspektren im Institut für Organische Chemie der Universität Marburg.

durch Zentrifugieren abgetrennt und mit jeweils 5 ml Acetonitril und 10 ml Äthanol gewaschen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1, Seite 9, zusammengefaßt.

Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Spontan-Polymerisation von 4-VP·$HClO_4$ von der Monomerkonzentration.

Diese Messungen wurden in Wasser bei 20°C ± 0.1°C durchgeführt. Hierzu wurden entsprechende Mengen 4-Vinyl-pyridiniumperchlorat in Meßkolben eingewogen und in ausgekochtem Wasser (Kohlendioxid inhibiert die spontane Polymerisation, Sauerstoff nicht [2]) unter kräftigem Schütteln gelöst. Unter Stickstoff wurden die Proben in thermostatisierte Zentrifugengläser (20°C ± 0.1°C) pipettiert und diese verschlossen. Mit einer gesonderten Probe wurde der p_H-Wert der Lösungen bestimmt (p_H-Meter der Fa. Knick). Die Polymerisation wurde nach definierten Zeiten durch Zugabe des gleichen Volumens Äthanol/konz. Perchlorsäure 10 : 1 (bei Monomerkonzentrationen oberhalb 1 Mol/l Methanol/Äthanol/konz. Perchlorsäure 5 : 5 : 2) abgebrochen. Nach Zentrifugieren wurde der Überstand abgegossen und das Polymere zweimal mit je 10 ml Äthanol gewaschen. Aus der Auswaage ergab sich der jeweilige Umsatz. Pro Konzentration wurden zur Ermittlung der Polymerisationsgeschwindigkeit mindestens 15- maximal 24 Zeit-Umsatz-Bestimmungen durchgeführt.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der einzelnen Versuche zusammengefaßt. Zur weiteren Auswertung siehe Tab. 7, Seite 27.

Tab. 18: c = 0.20 Mol/l; p_H = 2.80; 25 ml-Proben.

Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]	Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]
8	6	0.6	243	45	4.4
33	7	0.7	273	54	5.3
63	13	1.3	303	55	5.4
93	18	1.8	333	64	6.2
123	22	2.1	363	72	7.0
153	30	2.9	393	75	7.3
183	32	3.1	633	132	12.8
213	37	3.6	24 h	242	23.5

Tab. 19: c = 0.40 Mol/l; p_H = 2.55; 20 ml-Proben.

Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]	Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]
14	19	1.2	179	147	8.9
29	27	1.6	195	160	9.7
44	35	2.1	209	172	10.5
59	44	2.7	224	187	11.4
74	59	3.6	239	195	11.9
89	75	4.6	269	226	13.7
104	83	5.1	299	250	15.2
119	95	5.8	359	303	18.4
134	116	7.1	479	399	24.3
149	127	7.7	24 h	870	52.9
164	137	8.3			

Tab. 20: c = 0.50 Mol/l; p_H = 2.52; 20 ml-Proben.

Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]	Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]
2	17	0.8	162	225	10.9
12	25	1.2	177	249	12.1
22	37	1.8	197	286	13.9
37	57	2.8	217	317	15.4
52	76	3.7	237	345	16.8
67	91	4.4	257	365	17.8
82	113	5.5	277	386	18.8
98	134	6.5	337	481	20.3
112	153	7.4	397	548	26.7
132	183	8.9	457	598	29.1
147	203	9.9	24 h	1258	61.2

Tab. 21: c = 0.75 Mol/l; p_H = 2.53; 20 ml-Proben.

Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]	Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]
6	46	1.5	116	442	14.3
16	76	2.5	126	473	15.3
26	108	3.5	136	519	16.8
36	139	4.5	151	589	19.1
46	186	6.0	166	622	20.2
56	211	6.8	181	692	22.4
66	247	8.0	196	732	23.7
76	288	9.3	226	822	26.7
86	331	10.8	256	951	30.8
96	377	12.2	316	1094	35.5
106	407	13.2	376	1277	41.4
			24 h	2325	75.4

Tab. 22: c = 1.00 Mol/l; p_H = 2.43; 10 ml-Proben.

Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]	Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]
5	21	1.0	45	157	7.6
10	34	1.7	50	193	9.4
15	51	2.5	60	209	10.2
20	61	3.0	70	228	11.1
25	80	3.9	80	285	13.9
30	146	7.1	110	393	19.1
35	121	5.9	170	579	28.2
43	161	7.8			

Tab. 23: c = 1.30 Mol/l; p_H = 2.32; 10 ml-Proben.

Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]	Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]
2	32	1.2	99	670	25.1
11	80	3.0	107	737	27.6
19	141	5.3	117	864	32.3
27	178	6.7	127	936	35.0
35	263	9.8	137	929	34.8
43	346	12.9	152	1184	44.3
51	338	12.7	167	1225	45.8
59	467	17.5	183	1284	48.0
67	559	20.9	198	1390	52.0
75	629	23.5	213	1292	48.3
83	583	21.8	273	1577	59.0
91	644	24.1			
			24 h	2373	88.8

Tab. 24: c = 1.70 Mol/l; p_H = 2.10; 10 ml-Proben.

Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]	Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]
4	70	2.0	88	974	27.9
11	127	3.6	95	1078	30.8
18	213	6.1	102	1150	32.9
25	282	8.1	112	1268	36.3
32	344	9.8	122	1397	40.0
39	443	12.7	132	1497	42.8
46	518	14.8	144	1529	43.8
53	610	17.5	164	1694	48.5
60	689	19.7	181	1723	49.3
67	779	22.3	214	1928	55.2
74	824	23.6	254	2124	60.8
81	889	25.4	24 h	3120	89.3

Tab. 25: c = 2.00 Mol/l; p_H = 2.05; 10 ml-Proben.

Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]	Zeit. [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]
9	406	9.9	88	2459	59.8
18	745	18.1	95	2509	61.0
25	1038	25.2	102	2494	60.7
32	1208	29.4	112	2706	65.8
39	1330	32.3	122	2726	66.3
46	1502	36.5	132	2919	71.0
53	1764	42.9	152	3170	77.1
60	1973	48.0	271	3670	89.3
67	2046	49.8	391	3760	91.4
74	2210	53.8			
81	2325	56.4	24 h	4110	100.0

Tab. 26: c = 2.28 Mol/l; p_H = 1.82; 5 ml-Proben:

Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]	Zeit. [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]
12	214	9.1	44	781	33.3
15	269	11.5	49	793	33.8
18	311	13.3	54	800	34.1
21	369	15.8	60	961	41.0
24	450	19.2	66	1102	47.0
28	509	21.7	74	1115	47.6
32	562	24.0	84	1358	58.0
36	595	25.4	99	1670	71.3
40	753	32.1	119	1804	77.0
			24 h	2309	98.6

Tab. 27: c = 3.00 Mol/l; p_H = 1.28; 5 ml-Proben.

Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]	Zeit [Min.]	Auswaage [mg]	Ums. [%]
5	369	11.8	28	2174	69.6
9	1255	40.2	35	2667	69.4
12	1403	44.9	45	2760	88.4
16	1582	50.6	55	2570	82.3
19	1442	46.2	65	2840	90.9
23	1714	54.9	75	2702	86.5

3.4.2. Bestimmung der kritischen Micellkonzentrationen von 4-Äthyl-pyridiniumsalzen.

3.4.2.1. Viskosimetrische Messungen.

Da man sowohl zur Bestimmung der Viskosität als auch der Oberflächenspannung einer Lösung deren Dichte benötigt, wurde diese anhand von Eichlösungen bestimmt. Hierzu wurden wie zu den weiteren Messungen Lösungen des 4-Äthyl-pyridinium-perchlorats und des entsprechenden Bromids durch Neutralisation von 4-Äthyl-pyridin mit den entsprechenden Säuren und Verdünnung mit doppelt destilliertem Wasser hergestellt. Die Dichte wurde gravimetrisch durch Auswiegen der thermostatisierten ($20^{\circ}C \pm 0.1^{\circ}C$) Lösungen in Meßkolben ermittelt. Die Ergebnisse sind in den Tab. 28 und 29 zusammengefaßt.

Tab. 28: Dichte wäßriger Lösungen von 4-Äthyl-pyridinium-perchlorat.

c [Mol/l]	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
ρ [g/cm^3]	1.0258	1.0525	1.0778	1.1048	1.1357	1.11546

Tab. 29: Dichte wäßriger Lösungen von 4-Äthyl-pyridinium-bromid.

c [Mol/l]	0.40	0.80	2.00	3.00	4.00
ρ [g/cm^3]	1.0258	1.0460	1.1178	1.1755	1.2355

Die zu den weiteren Messungen benötigten Dichten wurden den Eichkurven in Abb. 36 entnommen.

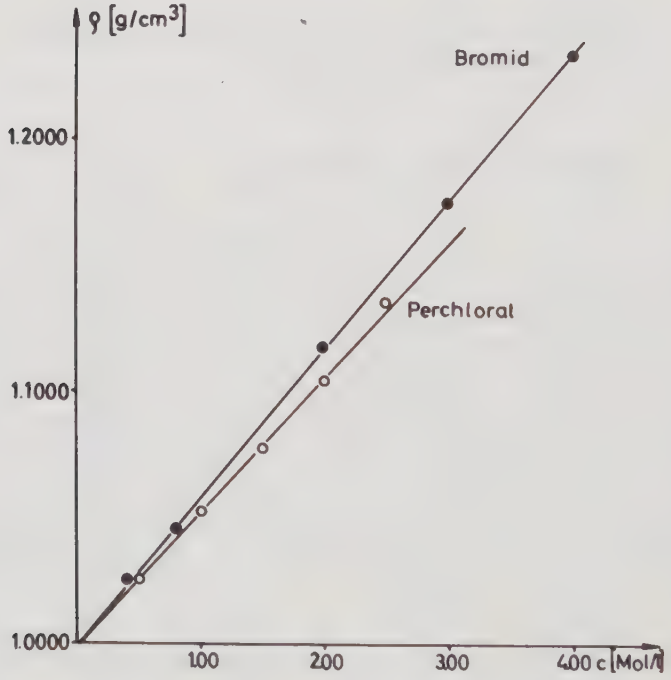


Abb. 36: Dichte wäßriger Lösungen von 4-Äthyl-pyridinium-perchlorat und -bromid bei 20°C in Abhängigkeit von der Konzentration (nach Tab. 28 und 29).

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem modifizierten Ubbelohde-Viskosimeter durchgeführt, bei dem zwischen Vorratsgefäß und Meßkapillare eine Fritte eingeblasen ist. Auf diese Weise wurden alle Lösungen direkt vor der Messung filtriert. Die Untersuchungen wurden in einem Thermostaten bei 20°C ± 0.1°C durchgeführt.

Die Viskositäten wurden nach dem modifizierten Hagen-Poiseuilleschen Gesetz berechnet:

$$\eta = \frac{\eta_o}{\rho_o \cdot t_o} \rho \cdot t$$

η_o, ρ_o und t_o sind Viskosität, Dichte und Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels. Für Wasser gilt bei 20°C:

η_o = 0.010019 Poise

ρ_o = 0.9982 g/cm^3

t_o = 70.28 sec (gilt nur für die verwendete Kapillare).

η, ρ und t sind die entsprechenden Werte der Lösung.

Tab. 30: Viskosität wäßriger Lösungen von 4-Äthyl-pyridinium-perchlorat bei 20°C.

c [Mol/l]	ρ [g/cm^3]	t [sec]	$\eta \cdot 10^2$ [Poise]	c [Mol/l]	ρ [g/cm^3]	t [sec]	$10^2 \cdot \eta$ [Poise]
1.500	1.078	89.7	1.381	0.682	1.035	76.6	1.132
1.36	1.071	87.4	1.337	0.652	1.034	76.25	1.126
1.250	1.065	85.4	1.299	0.625	1.032	75.7	1.116
1.154	1.060	83.8	1.269	0.600	1.031	75.2	1.108
1.071	1.056	82.8	1.249	0.5	1.029	74.55	1.096
1.000	1.052	81.6	1.226	0.517	1.027	74.05	1.086
0.938	1.044	80.9	1.212	0.484	1.025	73.7	1.079
0.882	1.046	79.6	1.189	0.45	1.023	73.3	1.071
0.83	1.043	79.0	1.177	0.429	1.022	72.6	1.060
0.789	1.040	78.4	1.165	0.385	1.019	72.4	1.054
0.750	1.039	77.85	1.155	0.341	1.017	72.1	1.047
0.714	1.037	77.2	1.144	0.306	1.015	71.4	1.036

Tab. 31: Viskosität wäßriger Lösungen von 4-Äthyl-pyridinium-bromid bei 20°C (t_o = 67.2 sec).

c [Mol/l]	ρ [g/cm³]	t [sec]	η10² [Poise]	c [Mol/l]	ρ [g/cm³]	t [sec]	η10² [Poise]
3.000	1.176	131.2	2.3049	0.53	1.031	75.6	1.1644
2.6	1.155	123.3	2.1275	0.400	1.023	73.2	1.1187
2.000	1.116	102.9	1.7156	0.257	1.015	71.6	1.0857
1.285	1.075	87.8	1.4100	0.189	1.011	70.2	1.0603
0.800	1.046	79.55	1.2431				

Die graphische Ermittlung der kritischen Micellkonzentrationen ist in den Abb. 10 und 11 auf den Seiten 34 und 35 durchgeführt worden.

3.4.2.2. Messungen der Oberflächenspannung.

Die Messungen der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von 4-Äthyl-pyridinium-perchlorat wurden nach der Ringmethode mit einem Du Nuoy-Tensiometer durchgeführt. Vor den Messungen wurden die Proben auf 20°C ± 0.5°C thermostatisiert. Die Auswertung erfolgte nach dem von Harkins und Jordan entwickelten Verfahren [54].

$$\sigma = \frac{K}{4\pi R} A$$

Hierbei ist K die Kraft der Waage im Moment des Abreißens der Flüssigkeit vom Ring. Sie ergibt sich aus dem aufgelegten Gewicht k nach dem Newton'schen Gesetz. R ist der Radius des verwendeten Platinrings (0.92 cm) und A eine dimensionslose Korrekturgröße, die eine Funktion von R^3/V ist ($V = k/\rho \cdot g$), und Tabellen entnommen werden kann.
Zur Berechnung der Oberflächenspannung wurde der Mittelwert von 4 - 5 Messungen gebildet. Tab. 32 enthält die entsprechenden Ergebnisse.

Tab. 32: Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von 4-Äthyl-pyridinium-perchlorat bei 20°C.

c [Mol/l]	k [mg]	K [dyn]	ρ [g/cm^3]	V [cm^3]	R^3/V	A	σ [dyn/cm]
3.002	690	677	1.1587	0.607	1.28	0.929	54.4
2.000	724	710	1.105	0.663	1.17	0.934	57.4
1.501	701	688	1.078	0.663	1.17	0.934	55.6
1.001	738	724	1.052	0.715	1.09	0.938	58.8
0.901	737	723	1.047	0.718	1.08	0.939	58.7
0.801	753	739	1.041	0.737	1.06	0.940	60.1
0.703	742	728	1.036	0.730	1.07	0.940	59.2
0.600	734	720	1.031	0.712	1.09	0.938	58.4
0.500	781	766	1.026	0.776	1.00	0.944	62.6
0.400	770	755	1.020	0.770	1.01	0.944	61.7
0.300	778	763	1.015	0.782	1.00	0.944	62.3
0.200	838	822	1.009	0.847	0.92	0.949	67.5
0.101	877	860	1.004	0.890	0.88	0.952	70.9
0.050	901	884	1.002	0.917	0.85	0.954	73.0
0.010	914	896	0.999	0.933	0.84	0.955	74.1
0.000	917	899	0.998	0.936	0.83	0.955	74.3
(Aqua bidest.)							

Die graphische Ermittlung der kritischen Micellkonzentration ist in Abb. 12, Seite 36, durchgeführt worden.

3.4.3. Viskosimetrische Messungen an Polymeren.

Das verwendete Viskosimeter entsprach dem in Abschnitt 3.4.2.1. beschriebenen. Die Ermittlung der Viskosität $[\eta]$ erfolgte durch graphische Extrapolation der η_{sp}/c-Werte zur Konzentration Null. Es wurden jeweils 4 - 6 Konzentrationen gemessen.

Die Auswertung der Meßergebnisse ist in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Tab. 33: Viskositätsmessungen an durch Spontan-Polymerisation dargestelltem Poly(1,4-pyridiniumdiyl-äthylenbromid) bei 35°C ± 0.1°C in 0.5 m wäßriger Kaliumbromidlösung.

Darstellung	c [g/dl]	$\eta_{spez.}$	$\eta_{spez.}/c$ [dl/g]	$[\eta]$ [dl/g]
Kapitel 3.2.1. Vorschrift a)	0.134	0.566	4.22	3.0
	0.121	0.498	4.13	
	0.110	0.440	4.01	
	0.101	0.394	3.92	
	0.093	0.359	3.87	
Kapitel 3.2.2. c= 1 Mol/l	0.076	0.318	4.18	2.8
	0.068	0.277	4.04	
	0.062	0.245	3.94	
	0.057	0.218	3.82	
	0.053	0.198	3.77	
Kapitel 3.2.2. c = 2 Mol/l	0.109	0.435	3.99	3.8
	0.098	0.404	4.11	
	0.089	0.348	3.90	
	0.082	0.332	4.06	
	0.076	0.301	3.90	
	0.070	0.292	4.16	
Kapitel 3.2.2. c = 3 Mol/l	0.153	0.355	2.32	2.1
	0.139	0.303	2.18	
	0.128	0.290	2.28	
	0.118	0.268	2.28	
	0.110	0.242	2.22	
	0.102	0.238	2.33	
Kapitel 3.2.2. c = 4 Mol/l	0.143	0.296	2.07	2.0
	0.130	0.275	2.11	
	0.119	0.249	2.09	
	0.110	0.226	2.05	
	0.102	0.210	2.05	
	0.095	0.196	2.06	
Kapitel 3.2.2. c = 5 Mol/l	0.181	0.705	2.90	2.1
	0.163	0.607	3.73	
	0.148	0.523	3.53	
	0.136	0.472	3.48	
Kapitel 3.2.2. c = 1 Mol/l Temp. = 80°C	0.134	0.086	8.10	4.2
	0.121	0.899	7.45	
	0.110	0.783	7.14	
	0.101	0.692	6.89	

Tab. 34: Viskositätsmessungen an durch Spontan-Polymerisation dargestelltem Poly(1,4-pyridiniumdiyl-äthylenperchlorat) bei 25°C ± 0.1°C in Dimethylsulfoxid.

Darstellung	c [g/dl]	$\eta_{spez.}$	$\eta_{spez.}/c$ [dl/g]	$[\eta]$ [dl/g]
Kapitel 3.2.2. c = 0.1 Mol/l	0.162	0.113	0.70	ca. 0.4
	0.146	0.111	0.76	
	0.133	0.111	0.84	
	0.122	0.111	0.80	
	0.111	0.110	0.99	
Kapitel 3.2.2. c = 0.5 Mol/l	0.149	0.069	0.47	ca. 0.3
	0.134	0.073	0.55	
	0.122	0.081	0.66	
	0.112	0.081	0.73	
	0.103	0.085	0.83	

Tab. 35: Viskositätsmessungen an durch alkalischen Abbau der Polymerisate erhaltenen Poly-4-vinyl-pyridinen (vgl. Kapitel 3.2.6.) bei 25°C ± 0.1°C in Äthanol/Wasser 92 : 8 (V).

$c_{Kon.}$ [Mol/l]	c [g/dl]	$\eta_{spez.}$	$\eta_{spez.}/c$ [dl/g]	$[\eta]$ [dl/g]
1.0	0.0279	0.927	33.19	31.4
	0.0248	0.815	32.85	
	0.0203	0.666	32.81	
	0.0160	0.522	32.75	
	0.0124	0.398	32.08	
	0.0097	0.311	31.97	
2.0	0.0959	2.590	27.02	27.4
	0.0852	2.347	27.54	
	0.0697	1.920	27.54	
	0.0511	1.372	26.84	
	0.0383	1.039	27.09	

$c_{Mon.}$ [Mol/l]	c [g/dl]	$\eta_{spez.}$	$\eta_{spez.}/c$ [dl/g]	$[\eta]$ dl/g
3.0	0.0919	1.402	15.26	13.6
	0.0817	1.247	15.27	
	0.0668	0.994	14.87	
	0.0525	0.761	14.49	
	0.0408	0.579	14.26	
	0.0320	0.455	14.22	
4.0	0.1050	5.132	48.89	32.4
	0.0933	4.368	46.82	
	0.0763	3.292	43.12	
	0.0600	2.454	40.91	
	0.0467	1.840	39.45	
	0.0365	1.383	37.89	
therm.	0.1447	2.080	14.37	13.9
	0.1286	1.856	14.44	
	0.1052	1.507	14.32	
	0.0827	1.172	14.18	
	0.0643	0.900	13.99	
4.0[a)]	0.0483	2.070	42.85	40.1
	0.0430	1.838	42.78	
	0.0351	1.486	42.28	
	0.0276	1.154	41.78	
	0.0215	0.892	41.53	
	0.0168	0.691	41.10	
therm.[a)]	0.0657	0.789	12.01	10.5
	0.0584	0.691	11.84	
	0.0478	0.555	11.61	
	0.0375	0.427	11.38	
	0.0292	0.327	11.19	
	0.0228	0.251	11.02	

a) Alkalischer Abbau in der Hitze

Tab. 36: Viskositätsmessungen an Poly-3-vinyl-pyridin und Poly-2-methyl-5-vinyl-pyridin bei 25°C ± 0.1°C in Äthanol.

Substanz	c [g/dl]	$\eta_{spez.}$	$\eta_{spez.}/c$ [dl/g]	$[\eta]$ [dl/g]
Poly-3-VP	0.0810	2.636	32.55	23
	0.0720	2.264	31.45	
	0.0648	2.009	31.00	
	0.0588	1.752	29.80	
	0.0540	1.592	29.50	
Poly-3VP-N-oxid	0.1638	0.715	4.36	ca. 4
	0.1454	0.640	4.39	
	0.1309	0.606	4.64	
	0.1189	0.555	4.67	
	0.1090	0.525	4.82	

4. ZUSAMMENFASSUNG.

In der vorliegenden Arbeit wurden Vinyl-pyridine, Vinyl-pyridiniumsalze und Vinyl-pyridin-N-oxide dargestellt und ihr Polymerisationsverhalten untersucht.

1) Die spontane Polymerisation von 4-Vinyl-pyridiniumsalzen wurden exemplarisch an Hand des Perchlorats und des Bromids sowohl auf Initiierungs- als auch Wachstumsschritte untersucht.

   a) Die Initiierung der Protonensalze geschieht durch nucleophile Addition von 4-Vinyl-pyridin an die aktivierte Doppelbindung des Salzes, was sowohl aus der Kinetik der Reaktion als auch aus der Struktur des Produkts folgt.

   b) Diese Reaktion stellt in organischen Lösungsmitteln und in mäßig konzentrierten wäßrigen Lösungen auch den Wachstumsschritt dar. Als Polymerstruktur ergibt sich die eines Polyadduktes (Poly-(1,4-pyridiniumdiyl-äthylensalz) . Eine Abbruchsreaktion im echten Sinne existiert nicht. Das Molekulargewicht wird vielmehr durch die Löslichkeit des Produkts begrenzt. Die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Monomerkonzentration und dem p_H-Wert der Lösung stimmen mit dem theoretischen Bild überein.

   c) Im Falle des Perchlorats läuft in wäßriger Lösung ab Konzentrationen von etwa 1 Mol/l auch ein anionischer Wachstumsschritt ab, der zu der Struktur eines Poly-4-vinyl-pyridiniumsalz führt. Ab dieser Konzentration tritt eine Änderung in der Kinetik der Reaktion dergestalt ein, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit schneller mit der Monomerkonzentration ansteigt.

d) Mit Hilfe von Modellverbindungen konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß der Wechsel der Wachstumsreaktion auf die Bildung von geordneten, micellaren Bereichen zurückzuführen ist. Auch für andere Verbindungen dieser Art (vgl. Einleitung) kann man einen solchen Mechanismus annehmen. Die kritische Micellkonzentration von 4-Äthyl-pyridinium-perchlorat in Wasser bei 20°C wurde viskosimetrisch zu 0.56 Mol/l und durch Messung der Oberflächenspannung zu 0.47 Mol/l bestimmt. Der Wert des entsprechenden Bromids wurde zu 1.63 Mol/l ermittelt.

e) Der alkalische Abbau der Polyaddukte, der zur Abspaltung von 4-Vinyl-pyridin führt, wurde untersucht und sein Mechanismus aufgeklärt. Er verläuft über eine Hofmann-Eliminierung und stellt die Umkehr des Wachstumsschrittes dar.

f) Die alkalische Behandlung der Polymerisate ergab Poly-4-vinyl-pyridine sehr hohen Molekulargewichts. Hieraus kann man schließen, daß es sich bei der nachgewiesenen Micelle um die Großmicelle handelt.

2) Die Polymerisation des 4-Vinyl-pyridinium-perchlorats in fester Phase bei Temperaturen oberhalb 100°C führt zu Produkten mit Polymerisatstruktur, wohingegen das Bromid Polyaddukt bildet.

3) Es wurden neue Synthesen für 3-Vinyl-pyridin und Vinyl-pyridin-N-oxide ausgearbeitet. Die Monomeren wurden analytisch und spektroskopisch (IR, NMR, Massenspektroskopie) charakterisiert. Mit Hilfe der IR- und NMR-spektroskopischen Daten lassen sich in dieser Substanzklasse die Polaritäten der Doppelbindungen abschätzen. Sie stehen im Einklang mit anderen experimentellen und theoretischen Befunden.

5. LITERATURVERZEICHNIS.

1) W.P.Shyluk, J. Polymer Sci. A-2 (1964) 2191

2) V.A.Kabanov, K.V.Aliev, O.V.Kargina, T.I.Patrikeeva und V.A.Kargin, J. Polymer Sci. C-16 (1967) 1079

3) V.A.Kabanov, Pure Appl. Chem. 15 (1967) 391

4) V.A.Kabanov, V.A.Petrovskaya und A.N.Grosdetsky, IUPAC, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest 1969, Preprints Vol.2, 381

5) C.L.Schilling und J.E.Mulvaney, Macromolecules 1 (1968) 452

6) N.N.Loginova, R.K.Gawuvina und M.L.Alexandrova, Vysokomol. Soedin. 11 (1969) 645

7) G.D.Jones und S.J.Goetz, J. Polymer Sci. 25 (1957) 201

8) D.S.Breslow und A. Kutner, ibid 27 (1958) 295

9) I. Mielke, Diplomarbeit, Marburg 1969

10) W.E.Doering und R.A.N. Weil, J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 2461

11) A.P.Phillips, ibid 78 (1956) 4441

12) C.Hansch und W. Carpenter, J. Org. Chem. 22 (1957) 936

13) A.P.Gray, H. Kraus und D.E.Heitmeier, ibid 25 (1960)1939

14) A.Roedig in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960, Bd. V/4, S.38 ff.

15) J.C.Salamone, B. Snider und W.L.Fitch, Macromolecules 5 (1970) 707

16) J.C.Salamone, B. Snider und W.L.Fitch, J. Polymer Sci. B-9 (1971) 13

17) J.C.Salamone, B. Snider und W.L.Fitch, ibid A-1 (1971) 1493

18) J.C.Salamone, E.J.Ellis und S.C.Israel, Polymer Preprints Vol 12, Nr. 2 (1971) 185

19) H.Ringsdorf und G.Walter, Makromol. Chem. 149 (1971) 295

20) C.Klein und H.G.Elias, ibid 149 (1971) 303

21) J.Meisenheimer, J.Neresheimer, O.Finn und W.Schneider, Liebigs Ann. Chem. 420 (1920) 190

22) V.A.Kabanov, O.V.Kargina und V.A.Petrovskaya, Vysokomol. Soedin. 13 (1971) 348

23) K.A.Wright und H.V.Tartar, J. Amer. Chem. Soc. 61 (1939) 544

24) J.L.Moilliet, B.Collie und W.Black, Surface Activity, General and Industrial Chem. Series, sec. Ed., London 1961, S. 12 ff.

25) F.A.Moss und W.L.Sunshine, J. Org. Chem. 35 (1970) 3581

26) W. Luck, pers. Mitteilung

27) H.B.Klevens, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 30 (1953) 74

28) J.Brandrup und E.H.Immergut, Polymer Handbook, J.Wiley & Sons, New York 1966, II-410

29) K.Shinoda und K.Mashio, J. Phys. Chem. 64 (1960) 54

30) K.Biemann, Mass Spektrometry, McGraw Hill Book Comp., New York 1962

31) O. Mumm und G. Hingst, Ber. dtsch. chem. Ges. 56 (1923) 2301

32) A.G.Boyes und U.P.Strauss, J. Polymer Sci. 22 (1956)463

33) K.Shinoda, T.Nakagawa, B.I.Tamamushi und T.Isemura, Colloidal surfactants, Academic Press, New York und London 1963, S. 20 ff.

34) J.Stauff, Kolloidchemie, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen,Heidelberg 1960, S. 550 ff.

35) D. Thunig, Diplomarbeit, Mainz 1972

36) H.A.Iddles, J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 1945

37) F.L.Frank, C.E.Adams, J.R.Blegen und P.V.Smith, Ind. Engng. Chem. 40 (1948) 879

38) G.Wittig und U.Schöllkopf, Chem. Ber. 87 (1954) 1318

39) E.Ochiai, Aromatic Amine Oxides, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam London New York 1967, S.14

40) H.W.Schlipköter, Zbl. Arbeitsmed. 16 (1966) 221

41) P.F.Holt, Brit. J. Ind. Medicine 28 (1971) 72

42) V.Boekelheide und R.Scharrer, J. Org. Chem. 26 (1961) 3802

43) T.Tamikado, T.Sakai und K.Sagisaka, Makromol. Chem. 50 (1961) 244

44) R. Griggs und B.G.Odell, J. Chem. Soc. (London) B 1966, 218

45) T.A.Bryce und J.R.Maxwell, Chem. Commun. 1965, 206

46) L.J.Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Methuen & Co. Ltd, London 1956 (2. Auflage) S. 34 ff.

47) G.Walter, Diplomarbeit, Mainz 1971

48) W.Brügel, T. Ankel und F. Krückeberg, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 64 (1960) 1121

49) J.S.Waugh und S.Castellano, J. Chem. Physics 35 (1961) 1900

50) W.Brügel, Kernresonanz-Spektrum und Chemische Konstitution Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1967, Bd.1,S.85

51) R.A.Barnes, J. Amer. Chem. Soc. 81 (1959) 1935

52) H.H.Perkampus und U.Krüger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.71 (1967) 439

53) G.B.Payne, J.Org. Chem. 24 (1959) 1354

54) W.D.Harkins und H.F.Jordan, J. Amer. Chem. Soc. 52 (1930) 1751

6. LEBENSLAUF

Geboren:	15.1.1945 in Alt-Koltziglow, Krs. Rummelsburg, Pommern
Eltern:	Landwirt Heinz Mielke und dessen Ehefrau Ruth Mielke, geb. Siemon
Schulbildung:	1951-1955 Volksschule in Neuhöfe, Krs. Marburg/L. 1955-1964 Martin-Luther-Schule, Marburg/L.
Reifeprüfung:	3.3.1964 bestanden.
Hochschulbildung:	Sommersemester 1964 Studienbeginn an der Philipps-Universität Marburg. Studienfach: Chemie
Diplom-Chemiker-Vorprüfung:	2/3.5.1966 bestanden.
Diplom-Chemiker-Hauptprüfung:	12.11.1968 bestanden Dezember 1968 bis August 1969 Diplomarbeit im Institut für Polymere der Philipps-Universität unter Anleitung von Doz. Dr. H. Ringsdorf
Doktorarbeit:	Oktober 1969 - September 1971 am Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg.